

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUANA ALMEIDA

ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE EM ÁGUA SUBCRÍTICA
DO ÓLEO DE SOJA USADO EM FRITURA

CURITIBA

2016

LUANA ALMEIDA

ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE EM ÁGUA SUBCRÍTICA
DO ÓLEO DE SOJA USADO EM FRITURA

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química,
no curso de Pós Graduação em Engenharia Química,
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Profº. Dr. Fernando A. Pedersen Voll

Coorientador: Profº. Dr. Marcos Lúcio Corazza

CURITIBA

2016

Almeida, Luana

Estudo cinético da hidrólise em água subcrítica do óleo de soja usado em fritura / Luana Almeida. – Curitiba, 2016.
48 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Fernando A. Pedersen Voll

Coorientador: Marcos Lúcio Corazza

Bibliografia: p.41-45

1. Hidrólise. 2. Óleo de soja. 3. Frituras. I. Voll, Fernando A. Pedersen. II. Corazza, Marcos Lúcio. III. Título.


CDD 660.63



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos dezoito dias do mês de fevereiro de 2016, no Auditório Superior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a octogésima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Fernando Augusto Pedersen Voll (PPGEQ/UFPR), Marcelo Kaminski Lenzi (PPGEQ/UFPR) e Guilherme Duenhas Machado (DEQ/UTFPR). Às 09h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Luana Almeida** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “*Estudo cinético da hidrólise em água subcrítica do óleo de soja usado em fritura*”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

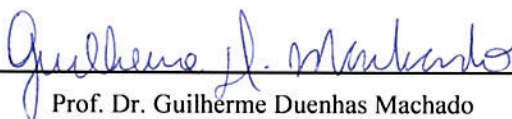
Curitiba, 18 de fevereiro de 2016.



Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll
(PPGEQ/UFPR) – Orientador



Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
(PPGEQ/UFPR) – Membro Interno



Prof. Dr. Guilherme Duenhas Machado
(DEQ/UTFPR) – Membro Externo

DEDICATÓRIA

A Deus.

Aos meus pais, Eraídes e José Paulo.

A minha irmã, Cintia, meu cunhado,
Thiago e minha grande alegria, Isabela.

Pelo amor, carinho e atenção ao decorrer
da minha vida.

Ao meu amado noivo, Paulo Ricardo,
pelo companheirismo, dedicação e amor
em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Quero primeiramente agradecer a Deus, por todos os dias me possibilitar com o dom da vida.

Agradeço também aos meus pais, pelo apoio constante, pois nos momentos de desânimo estavam sempre me dando forças e me incentivando a continuar.

A minha irmã, por sua amizade e companheirismo e por sempre estar ao meu lado e ao meu cunhado pelo incentivo.

Ao meu amado Paulo, que sempre me ajudou, sempre esteve ao meu lado durante o decorrer do mestrado.

Não posso deixar de mencionar o meu orientador Fernando Pedersen Voll e o meu coorientador Marcos Lúcio Corazza pela grande ajuda durante o andamento da pesquisa, pois sem eles essa tese não existiria.

Agradeço ao professor Guilherme Sassaki por realizar as análises de RMN.

Aos meus amigos do LACTA, do programa de Pós Graduação em Engenharia Química por toda a ajuda prestada nos experimentos e também pela amizade construída no decorrer do mestrado.

Agradeço ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química pela oportunidade oferecida, e também a secretária do programa de pós-graduação Cintya Kuznharski.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro durante o andamento do mestrado.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho e que não foram citados.

“Transformar o medo em respeito, o respeito em confiança. Descobrir como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar onde quer que seja, não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso antes de mais nada: QUERER”.

Amyr Klink

RESUMO

Luana Almeida. Estudo cinético da hidrólise em água subcrítica do óleo de soja usado em fritura; Orientador: Fernando Augusto Pedersen Voll. Coorientador: Marcos Lúcio Corazza (UFPR). Curitiba: UFPR/Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016. Tese de mestrado.

Estudos relacionados à produção de biodiesel têm ganhado destaque no cenário atual, entretanto, apesar das contínuas melhorias nas técnicas de produção, o custo do biodiesel ainda é maior do que o diesel derivado do petróleo e isso tem sido um grande obstáculo para a sua comercialização. Uma das maneiras mais utilizadas para reduzir o custo de um processo concentra-se em minimizar o custo da matéria-prima, e, por esse motivo, o presente projeto teve como foco a utilização de óleo residual de fritura doméstica e também a água subcrítica como reagentes, em uma reação que dispensa o uso de solvente ou catalisador na produção de ácidos graxos livres. As reações de hidrólise do óleo de soja (refinado, utilizado em uma fritura e utilizado em vários ciclos de fritura) foram feitas em reator Parr® com capacidade de 100 mL em temperaturas entre 250 e 275 °C. A quantificação dos ácidos graxos livres foi realizada por meio de técnica titulométrica. Um modelo semiempírico foi utilizado para se ajustar aos dados experimentais de hidrólise do óleo refinado e do óleo utilizado em uma fritura, com um erro médio absoluto de 2,74%. Dados calculados a partir do modelo matemático foram comparados com dados experimentais obtidos para o óleo utilizado em várias frituras com erro médio absoluto de 5,36%. Foi verificado que, no equilíbrio da reação, o rendimento em ácidos graxos livres obtido com o uso do óleo residual de várias frituras foi levemente maior em relação ao que foi obtido com o óleo usado em uma fritura e o óleo refinado. Este resultado indica o uso potencial de uma matéria-prima menos nobre do que o óleo de soja refinado na produção de ácidos graxos livres, os quais podem ser utilizados para a obtenção de biodiesel por processos de esterificação.

Palavras-chave: hidrólise, óleo de soja, água subcrítica, fritura.

ABSTRACT

Luana Almeida. Kinetics of hydrolysis in subcritical water of waste soybean oil used for frying; Supervisor: Fernando Augusto Pedersen Voll. Co-Supervisor: Marcos Lúcio Corazza (UFPR). Curitiba: UFPR/Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016. Tese de mestrado.

Related studies at biodiesel production have gained prominence in the current scenario, however, despite the continuous improvements in production techniques, the cost of biodiesel is even greater than the petroleum-based diesel and this has been a major obstacle to their marketing. One of the most commonly used ways to reduce the cost of a process focuses on minimizing the cost of raw materials, and for this reason, the present project has focused on the use of residual oil of domestic frying and also the subcritical water as reagent in a reaction that eliminates the use of solvent or catalyst in the production of free fatty acids. The soybean oil hydrolysis reactions (refined, used in a fryer and used in several cycles of frying) were carried out in Parr® reactor of 100 mL capacity at temperatures between 250 and 275 °C. The quantification of free fatty acids was performed by titrimetric technique. A semiempirical model was used to fit the experimental data hydrolysis of refined oil and oil used in a fryer, with an average absolute error of 2.74%. Data calculated from the mathematical model were compared with experimental data obtained for the oil used in many fried foods with mean absolute error of 5.36%. It was observed that the equilibrium of the reaction, the yield of free fatty acids obtained with the use of residual soybean oil used in several frying was slightly higher compared to that obtained with the soybean oil used in one frying and refined soybean oil. This result indicates the potential use of a less noble material than refined soybean oil in the production of free fatty acids, which can be used for obtaining biodiesel by esterification processes.

Keywords: hydrolysis, soybean oil, subcritical water, frying.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 2.1 – PROPORÇÃO MÉDIA DE MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL..... | 5 |
| FIGURA 2.2 – RENDIMENTOS DA HIDRÓLISE DE ÓLEO DE SOJA REFINADO COM ADIÇÃO MÁSSICA NA CARGA INICIAL DO ÓLEO DE: 14% EM PESO DE PRODUTO DE AGL (FA); 10% EM PESO DE ÁCIDO OCTANÓICO; E ÓLEO DE SOJA REFINADO..... | 23 |
| FIGURA 3.1 – (a) CONTROLADOR PARR 4598; (b) VASO EM AÇO INOX COM CAPACIDADE DE 100 mL; (c) REATOR PARR COM MANTA DE AQUECIMENTO E CONTROLES DE TEMPERATURA E PRESSÃO. | 25 |
| FIGURA 5.1 – CURVAS DE TEMPERATURA COM DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM..... | 29 |
| FIGURA 5.2 – RENDIMENTO EXPERIMENTAL EM ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PARA HIDRÓLISES REALIZADAS COM SET POINT DE TEMPERATURA DE 250 °C. | 30 |
| FIGURA 5.3 – RENDIMENTO EXPERIMENTAL EM ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PARA HIDRÓLISES REALIZADAS COM SET POINT DE TEMPERATURA DE 275 °C. | 30 |
| FIGURA 5.4 - RENDIMENTO EXPERIMENTAL E CALCULADO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO REFINADO. | 34 |
| FIGURA 5.5 – RENDIMENTO EXPERIMENTAL E CALCULADO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO USADO EM UMA FRITURA. | 34 |
| FIGURA 5.6 – RENDIMENTO EXPERIMENTAL E CALCULADO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO USADO EM VÁRIAS FRITURAS..... | 35 |
| FIGURA 5.7 – CONCENTRAÇÕES CALCULADAS E EXPERIMENTAIS DOS ACILGLICERÓIS E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PARA A HIDRÓLISE DO ÓLEO USADO EM UMA FRITURA COM SET POINT DE TEMPERATURA DE 250 °C. | 36 |

FIGURA 5.8 – CONCENTRAÇÕES CALCULADAS E EXPERIMENTAIS DOS ACILGLICERÓIS E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PARA A HIDRÓLISE DO ÓLEO USADO EM VÁRIAS FRITURAS COM SET POINT DE TEMPERATURA DE 250 °C. 36

FIGURA 5.9 – EFEITO DA ACIDEZ INICIAL DO ÓLEO NO RENDIMENTO EM AGL PARA UMA TEMPERATURA CONSTANTE DE 250 °C..... 38

FIGURA 5.10 – EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO NO RENDIMENTO EM AGL PARA UM ÓLEO COM ACIDEZ INICIAL DE 0,2663%..... 39

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 2.1 – COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NO ÓLEO DE SOJA (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014). | 7 |
| TABELA 2.2 – PORCENTAGEM MÁSSICA DE TAG E DAG EM DIFERENTES ÓLEOS COMESTÍVEIS (YANAI ET AL., 2007). | 11 |
| TABELA 2.3 – COMPOSIÇÃO APROXIMADA (%) DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS EM ÓLEOS (ARÁÚJO, 2011). | 15 |
| TABELA 5.1 – PORCENTAGEM DE AGL PRESENTE NOS ÓLEOS ANTES DAS REAÇÕES. | 31 |
| TABELA 5.2 – PARÂMETROS ESTIMADOS DO MODELO CINÉTICO. | 32 |
| TABELA 5.3 – CONSTANTES CINÉTICAS CALCULADAS POR ARRHENIUS PARA CADA TEMPERATURA. | 32 |
| TABELA 5.4 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARAMÉTRICA. | 33 |
| TABELA 5.5 – ERRO MÉDIO ABSOLUTO ENTRE RENDIMENTOS CALCULADOS E EXPERIMENTAIS. | 35 |

LISTA DE SIGLAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

[AGL] – Concentração de ácido graxo livre (mol/g-substrato)

[AGL₀] – Concentração de ácido graxo livre no tempo zero (mol/ g-substrato)

[AGL_T] – Concentração total de ácido graxo livre (mol/ g-substrato)

AOCS – American Oil Chemists' Society

ASbc – Água subcrítica

b – Parâmetro de transferência de calor (s^{-1})

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

CNNPA – Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos

DAG – Diacilglicerol

[DAG] – Concentração de diacilglicerol (mol/ g-substrato)

E_i – Energia de ativação (J/mol)

E_j – Energia de ativação (J/mol)

EMA – Erro médio absoluto

G – Glicerol

[G] – Concentração de glicerol (mol/ g-substrato)

H₂O – Água

[H₂O] – Concentração de água (mol/ g-substrato)

k_G – Constante da taxa de glicerol

k_{TAG} – Constante da taxa de triacilglicerol

k_{MAG} – Constante da taxa de monoacilglicerol

k_W – Produto iônico

k_i ($i = 1,2,3,4$) – Constantes da taxa ($L/mol.min$)

k_j ($j = 1,2,3,4$) – Constantes da taxa ($g - substrato/mol.min$)

LACTA – Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada

MAG – Monoacilglicerol

[MAG] – Concentração monoacilglicerol (mol/ g-substrato)

Massa_{bif} – Massa de biftalato de potássio (g)

Massa_{amostra} – Massa da amostra (g)

NaOH – Hidróxido de sódio

OU1F – Óleo de soja usado em uma fritura

OUVF – Óleo de soja usado em várias frituras

OR – Óleo de soja refinado

R – Constante universal dos gases (J/mol.K)

RNM – Ressonância magnética nuclear

SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento

TAG – Triacilglicerol

[TAG] – Concentração de triacilglicerol (mol/ g-substrato)

T_{set point} – Temperatura no meio reacional 250 °C e 275 °C

Volume_{NaOH} – Volume de hidróxido de sódio (mL)

10^{ai} – Fator pré-exponencial

a_j – Fator pré-exponencial

X – Conversão de ácido graxo no final da reação

Y – Rendimento de ácido graxo livre

SUMÁRIO

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. | OBJETIVOS | 2 |
| 1.1.1. | Objetivo geral | 2 |
| 1.1.2. | Objetivos específicos..... | 2 |
| 2. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1. | BIODIESEL..... | 3 |
| 2.1.1. | Matérias-primas para produção de biodiesel..... | 4 |
| 2.2. | ÓLEOS E GORDURAS | 6 |
| 2.2.1. | Ácidos graxos | 6 |
| 2.2.2. | Triacilgliceróis (TAG) | 8 |
| 2.2.1. | Diacilgliceróis (DAG) | 9 |
| 2.2.1. | Monoacilgliceróis (MAG)..... | 9 |
| 2.2.2. | Óleo de soja | 10 |
| 2.2.3. | Diferença entre óleo e gordura | 12 |
| 2.2.4. | Óleos residuais de fritura..... | 12 |
| 2.2.5. | Fatores que afetam a qualidade do óleo durante a fritura | 14 |
| 2.2.6. | Fatores que aceleram as alterações no óleo empregado..... | 15 |
| 2.3. | PROCESSOS DE OBTENÇÃO..... | 16 |
| 2.3.1. | Rotas para Produção do Biodiesel | 16 |
| 2.3.2. | Hidrólise..... | 17 |
| 2.3.3. | Água subcrítica (ASbc)..... | 19 |
| 2.3.4. | Modelagem matemática da hidrólise não-catalítica de óleo vegetal em água subcrítica. | 20 |
| 2.4. | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 23 |
| 3. | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 24 |
| 3.1. | MATERIAIS | 24 |
| 3.2. | REAÇÕES DE HIDRÓLISE..... | 24 |
| 3.3. | QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS | 26 |
| 3.4. | QUANTIFICAÇÃO DE ACILGLICEROL | 27 |
| 4. | MODELAGEM CINÉTICA | 28 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 29 |

| | |
|--|----|
| 5.1. TEMPERATURA REACIONAL..... | 29 |
| 5.2. REAÇÕES DE HIDRÓLISE..... | 30 |
| 6. CONCLUSÕES | 40 |
| 6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 40 |
| 7. REFERÊNCIAS | 41 |
| ANEXO | 46 |

1. INTRODUÇÃO

Estudos relacionados à produção de biodiesel têm ganhado destaque no cenário atual. Isso se deve principalmente a não-renovabilidade dos combustíveis fósseis (na escala de tempo humana) e aos riscos ambientais associados aos gases poluentes emitidos no uso desses combustíveis. Apesar dos ganhos obtidos nas técnicas de produção, o custo do biodiesel ainda é maior do que o diesel derivado do petróleo e isso tem sido um grande obstáculo para a sua comercialização, uma das maneiras mais utilizadas para reduzir o custo consiste em minimizar o custo da matéria-prima.

A fim de promover atividades industriais onde o impacto ambiental seja minimizado, muitos estudos têm sido realizados em torno do óleo de soja residual utilizado em frituras (ARAÚJO et al., 2013; ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ-REINARES, 2005; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; MUCIÑO et al., 2014; SABUDAK; YILDIZ, 2010). Sabe-se hoje que esse se constitui de um resíduo sem destinação correta, visto que a população, e as indústrias alimentícias não têm sido conscientizadas sobre o seu descarte.

No Brasil óleos refinados têm sido utilizados na produção de biodiesel no, o que é um aspecto negativo do ponto de vista econômico, devido ao valor agregado que a matéria-prima possui. Desta forma, óleos vegetais residuais de frituras doméstica podem ser matérias-primas mais promissoras para a produção de biodiesel, além disso, a sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retiraria do meio ambiente um poluente, mas também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez (COSTA NETO et al., 2000).

Para analisar a viabilidade técnica da utilização de uma matriz com baixa qualidade alimentícia, ou seja, baixo valor nutricional devido aos vários processos de fritura e com baixo custo para produção de ácidos graxos livres foi realizado um comparativo entre o rendimento da hidrólise de um óleo refinado e óleos usados em diferentes condições de fritura doméstica, sendo que um foi utilizado apenas em uma fritura e o outro utilizado em vários tipos de frituras. Esse comparativo foi à avaliação do rendimento de ácidos graxos livres obtidos após a hidrólise não-catalítica em água subcrítica, a qual possui propriedades similares ao de solvente orgânico, podendo desta maneira participar de várias reações

químicas como solvente e reagente. Os resultados obtidos experimentalmente foram utilizados no desenvolvimento da modelagem cinética a qual apresentou um bom ajuste em relação a esses dados.

Após a análise dos rendimentos constatou-se que óleos residuais de frituras apresentam grande potencial para a obtenção de ácidos graxos livres que podem ser utilizados em posterior no processo de esterificação para produção de biodiesel.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi à avaliação cinética da hidrólise não-catalítica em água subcrítica do óleo de soja usado em fritura doméstica para produção de ácidos graxos livres.

1.1.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são assim delineados:

- ✓ Reações de hidrólise em água subcrítica do óleo de soja refinado;
- ✓ Reações de hidrólise em água subcrítica do óleo de soja usado em uma fritura;
- ✓ Reações de hidrólise em água subcrítica do óleo de soja usado em várias frituras;
- ✓ Modelagem matemática para matrizes distintas e estimação de parâmetros cinéticos;
- ✓ Análise estatística dos resultados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentadas informações relevantes sobre biodiesel, óleos e gorduras, óleo de soja residual de fritura doméstica e também sobre os processos de obtenção de biodiesel.

2.1. BIODIESEL

Os reservatórios mundiais de combustíveis fósseis são limitados e há uma crescente demanda por energia, além disso, esses combustíveis apresentam preços menos elevados apenas com o aumento do percentual de biocombustível no produto final comercializado no país. Uma forma de contornar esses problemas é a utilização do biodiesel, considerado uma alternativa promissora para os combustíveis oriundos do petróleo, oferecendo uma série de vantagens técnicas e ambientais (ALENEZI et al., 2010).

A definição usualmente aplicada à palavra biodiesel é a de um combustível biodegradável, produzido a partir de fontes naturais e renováveis, capaz de substituir, diretamente ou em mistura, o diesel derivado de petróleo, na operação de motores ciclo diesel.

O biodiesel consiste de ésteres alquílicos (geralmente ésteres metílicos ou etílicos) derivados de fontes renováveis como óleos vegetais e gordura animal e composição típica de 77% de carbono, 12% de hidrogênio, 11% de oxigênio e traços de nitrogênio e enxofre (TOMASEVIC; SILER-MARINKOVIC, 2003). Pode ser obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). Além dessa rota existem outras tais como, a hidroesterificação e o craqueamento. A produção de biodiesel emprega uma molécula de óleo vegetal que é formada por triacilglicerol resultante da combinação entre três moléculas de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol. Pode ser produzido por diferentes fontes como óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, óleos de frituras, entre outras.

O biodiesel possui um obstáculo na diversificação da fonte de matéria-prima. Atualmente a principal fonte para produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, porém, medidas governamentais têm incentivado o uso de outras matérias-primas como a mamona e a palma nas regiões semiáridas nordestinas

(POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). A razão de não se utilizar outras matérias-primas para a produção de biodiesel é que o óleo de outras plantas se torna economicamente inviável para o processamento, pois apresentam custos maiores que o óleo de soja, contudo, é muito arriscado depender de uma só matéria-prima para a produção de biodiesel sendo necessários programas e incentivos do governo. Combustíveis alternativos ao diesel de petróleo devem apresentar, além de competitividade econômica, uma técnica de produção definida, aceitabilidade ambiental e disponibilidade.

Por isso os custos de produção de biodiesel são principalmente afetados pelos custos das matérias-primas purificadas, mas o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias podem contribuir para a redução dos preços (SANTACESARIA et al., 2012).

2.1.1. Matérias-primas para produção de biodiesel

O Brasil apresenta vantagem natural na diversificação das oleaginosas utilizadas na transformação do óleo em biodiesel. Muitos estudos vêm trazendo matérias-primas alternativas que estão passando por desenvolvimento ao longo dos últimos anos para a produção sustentável de biodiesel, tais como, microalgas, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona, pinhão-mansão, bem como óleos usados em fritura (ANP, 2015). Além dessas matérias-primas existe outro conjunto de produtos para a produção do biodiesel que são as gorduras derivadas de animais, dentre essas estão o sebo, banha de porco e gordura de frango (MOLINARI, 2015).

De acordo com informações contidas na FIGURA 2.1, hoje, no Brasil as maiores porcentagens de produção de biodiesel provêm do óleo de soja refinado seguida pela gordura animal. A produção proveniente do óleo de fritura teve um decréscimo no do ano de 2014 para 2015, mas segundo a ABIOVE ("Análise mensal do mercado de biodiesel: edição nº23", [s.d.]), em 2020 serão produzidos cerca de 100.000 m³ de biodiesel com óleo de fritura, sendo que atualmente essa produção é em torno de 11.359 m³.

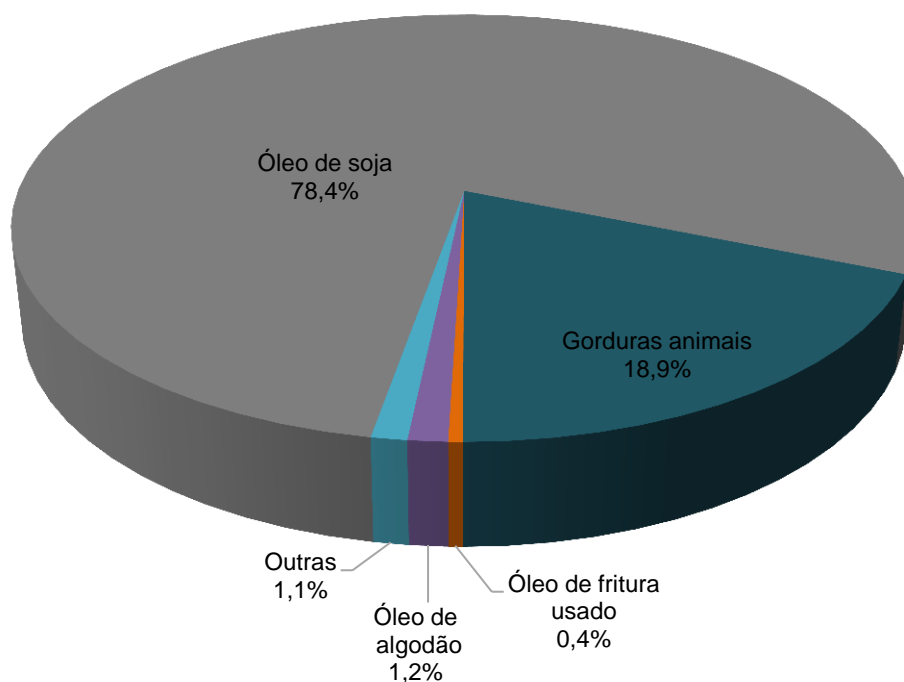


FIGURA 2.1 – PROPORÇÃO MÉDIA DE MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

Fonte: ABIOVE, 2015.

Com o crescente aumento no preço dos óleos vegetais a utilização do óleo de soja na produção de biodiesel é um fator desvantajoso, pois com isso o biodiesel perde sua competitividade.

Matérias-primas baratas como óleos e gorduras residuais têm atraído à atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. O preço do biodiesel está diretamente relacionado ao processo de produção e a matéria-prima utilizada que representa entre 60% e 75% do custo de produção, por isso, a utilização de resíduos gordurosos é economicamente atrativa. A qualidade do combustível, no entanto, pode ser baixa, sendo comum a redução dos ácidos graxos livres antes da reação, uso de catalisadores ácidos ou altas pressões e altas temperaturas (MA; HANNA, 1999).

A reciclagem do óleo residual de fritura como biocombustível não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente (GUI; LEE; BHATIA, 2008).

2.2. ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras possuem propriedades químicas que são determinadas pelos ácidos graxos que eles contêm e sua posição com a molécula do triacilglicerol. As propriedades físicas variam consideravelmente devido a dois fatores, o primeiro que se refere às proporções de ácidos graxos que variam em faixas amplas e o segundo se refere à estrutura do triacilglicerol que varia para cada tipo de óleo ou gordura individualmente. Os componentes de ácidos graxos são distinguidos em três maneiras: comprimento da cadeia, número e posição das duplas ligações e a posição dos ácidos graxos na molécula de glicerídeo (O'BRIEN, 2004).

A princípio, toda substância que contém triacilgliceróis em sua composição pode ser usada para a produção de biodiesel. Além dos triacilgliceróis, os ácidos graxos também são fontes para a produção de biodiesel, atualmente tal produção no Brasil é realizada de forma predominante com a soja.

2.2.1. Ácidos graxos

Ácidos graxos são compostos formados por uma cadeia de carbono, de onde deriva a propriedade lipossolúvel e por um grupo carboxila terminal que provoca 10 propriedades ácidas. São subdivididos em cadeia curta (C_4 a C_{10}), média (C_{12} a C_{14}), longa (C_{16} a C_{22}) e muito longa ($> C_{22}$). A solubilidade aumenta com a diminuição do número de carbono (ARAÚJO, 2011).

Os ácidos graxos livres ocorrem em quantidades geralmente pequenas, no entanto, eles têm uma participação tão importante na constituição das moléculas dos glicerídeos (MORETTO; FETT, 1989, p. 19).

Eles diferem basicamente uns dos outros pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição das duplas ligações (MORETTO; FETT, 1989, p. 20). Os ácidos graxos de ocorrência natural nas gorduras normalmente possuem uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal chamado “grupo carboxila”, característicos dos ácidos orgânicos. Ácidos graxos “saturados” são os que possuem todos os átomos de carbono da cadeia hidrocarbonada ligados, a pelo menos, dois átomos de hidrogênio (MORETTO; FETT, 1989, p. 20), possuem um número par de átomos de carbono e a cadeia de hidrocarbonetos não é ramificada, possuindo baixa reatividade

(ARAÚJO, 2011). Quando ocorre uma ou mais duplas ligações de átomos de carbonos a um só átomo de hidrogênio eles são chamados ácidos “insaturados” (MORETTO; FETT, 1989, p. 20).

As gorduras, geralmente, possuem uma alta proporção de ácidos graxos saturados; já os óleos, normalmente, contêm mais ácidos graxos insaturados. Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de soja são: linoleico (C18:2), oleico (C18:1) e palmítico (C16:0), a TABELA 2.1 apresenta os ácidos graxos presentes no óleo de soja.

TABELA 2.1 – COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NO ÓLEO DE SOJA
(ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

| Composição de ácidos graxos presentes no óleo de soja (%) | | | |
|--|-------|------|--|
| Saturado | | | |
| Palmítico | C16:0 | 10,1 | |
| Esteárico | C18:0 | 4,3 | |
| Monoinsaturado | | | |
| Oleico | C18:1 | 22,3 | |
| Poliinsaturado | | | |
| Linoleico | C18:2 | 53,7 | |
| Linolênico α | C18:3 | 8,1 | |

A análise da composição química do óleo vegetal, tipo de ácidos graxos e respectiva quantidade, constitui o primeiro passo para a avaliação de sua qualidade, tanto do óleo bruto quanto dos seus produtos de transformação. Para a determinação da composição, em termos de ácidos graxos, podem ser utilizados métodos cromatográficos, cromatografia líquida e gasosa, e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (COSTA NETO et al., 2000). De acordo com Costa Neto et al. (2000), após a reação de transesterificação, a proporção relativa de ácidos graxos, característica de cada óleo, é mantida.

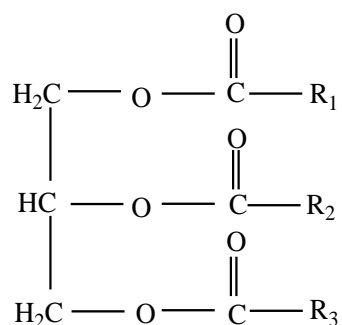
A cadeia carbônica de um ácido graxo poderá apresentar substituintes, como grupos metila (metil), hidroxila, epóxido, carbonila, ciclopropano, ciclopropeno, ésteres, dentre outros. Estas variações, na cadeia carbônica de um ácido graxo, são responsáveis pelas diferentes propriedades físico-químicas dos lipídios (VISENTAINER; FRANCO, 2006, p. 17).

Óleos e gorduras são partes de um grupo de compostos denominados lipídios, sendo os triacilgliceróis os tipos mais comuns presentes em óleos e gorduras (ARAÚJO, 2011). Os triacilgliceróis são os principais combustíveis da maioria dos organismos, na verdade, uma das mais importantes formas de armazenamento de energia química. Os lipídios abrangem um número elevado de substâncias e podem ser agrupados de acordo com a estrutura química (VISENTAINER; FRANCO, 2006, p. 15,16).

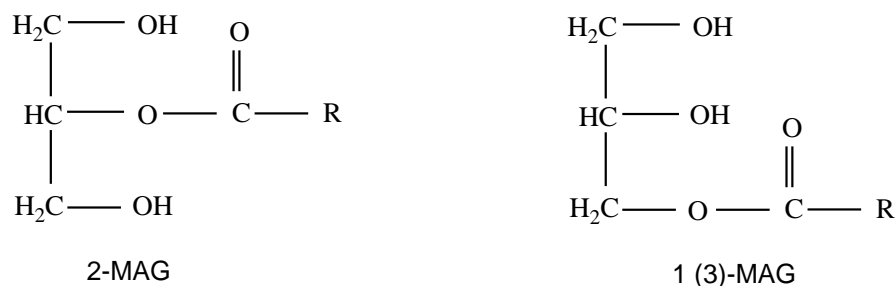
Um aspecto significativo dos lipídios é o seu conteúdo de diferentes tipos de ácidos graxos: saturados, monoinsaturados e poli-insaturados. Todos os óleos/gorduras possuem uma mistura complexa de todos os três tipos de ácidos graxos. Portanto, é incorreto descrever o óleo/gordura como saturado ou insaturado, pois somente seus ácidos graxos constituintes podem ser assim descritos (ARAÚJO, 2011).

2.2.2. Triacilgliceróis (TAG)

Os triacilgliceróis são encontrados em óleos vegetais e gorduras animais, além de óleos e gorduras residuais, são ésteres de produtos de condensação entre ácidos graxos e glicerol, que resulta da substituição dos átomos de hidrogênio da hidroxila da molécula de glicerol por três grupos acila (VISENTAINER; FRANCO, 2006). A estrutura do TAG é representada pela Equação 2.2.



EQUAÇÃO 2.2 – ESTRUTURA DE UM TRIACILGLICEROL.



EQUAÇÃO 2.4 – ESTRUTURAS GERAIS DE UM MONOACILGLICEROL.

2.2.2. Óleo de soja

A soja, que possui cerca de 40% de proteína, 20% de lipídios, 5% de minerais (potássio, cálcio, fósforo, ferro, cobre, magnésio e sódio) e 30% de carboidratos (“A soja: história, tendências e virtudes”, 2007), é a mais importante oleaginosa do mundo em termos de produção total e comércios internacionais (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014), e domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível.

A produção de soja no mundo apresenta um crescimento de aproximadamente 18 milhões de toneladas nos Estados Unidos, 4 milhões de toneladas no Brasil e 1 milhão de toneladas na Argentina, os quais são os três principais países produtores de soja (ZILIO, [s.d.]). De acordo com a SEAB o principal produtor de soja são os Estados Unidos, o principal exportador desse grão na safra 2013/14 foi o Brasil e para o ciclo 2014/15 os Estados Unidos ficaram com a liderança (SEAB, 2014). Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2015) os estados com maior produção total estimada em fevereiro de 2015 são: Mato Grosso seguido por Paraná e Rio Grande do Sul, esses estados tiveram um aumento de 4,7% no tamanho de suas áreas para plantio devido ao bom preço praticado em anos anteriores. No Brasil, além de ser utilizado na alimentação e em diversos outros setores, o óleo de soja vem se destacando na produção de biodiesel, pois tem como vantagem o baixo preço aliado à sua boa qualidade em relação a outros óleos. Além disso, favorece possibilidades para a utilização dos demais óleos vegetais, uma vez que eles se tornaram o principal insumo para a produção do biodiesel.

O teor de óleo encontrado no grão de soja está em torno de 15% a 22% dependendo das condições ambientais durante a maturação das sementes (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

O óleo de soja é composto quase exclusivamente de triacilgliceróis, porém, traços de diacilgliceróis também são encontrados no óleo. Na TABELA 2.2 é apresentada a porcentagem mássica de TAG e DAG em diferentes óleos comestíveis (YANAI et al., 2007).

TABELA 2.2 – PORCENTAGEM MÁSSICA DE TAG E DAG EM DIFERENTES ÓLEOS COMESTÍVEIS (YANAI ET AL., 2007).

| Óleo | TAG | DAG |
|-------------|------------|------------|
| Soja | 97,9 | 1,0 |
| Algodão | 87,0 | 9,5 |
| Palma | 93,1 | 5,8 |
| Milho | 95,8 | 2,8 |
| Açafoa | 96,0 | 2,1 |
| Oliva | 93,3 | 5,5 |
| Colza | 96,8 | 0,8 |
| Banha | 97,9 | 1,3 |

O óleo de soja apresenta muitas vantagens comparadas a outros óleos vegetais como:

- ✓ Alto nível de instauração;
- ✓ Permanente estado líquido mesmo numa variação de temperatura relativamente ampla;
- ✓ Pode ser hidrogenado seletivamente;
- ✓ Quando é parcialmente hidrogenado, pode ser utilizado como óleo semissólido fluído;
- ✓ A presença de antioxidantes naturais (tocoferóis), os quais não são completamente removidos durante o processamento, contribui para a sua estabilidade;

No entanto, o óleo de soja também apresenta algumas desvantagens na sua utilização, tais como:

- ✓ Facilidade para reações de autoxidação tanto no uso de baixa como de alta temperatura;

- ✓ Quando se encontra em período de espera, para o processamento de fritura, ocorre isomerização, com a formação de compostos com maior estabilidade ao longo do período de reuso desse meio;
- ✓ Atribui odor desagradável aos alimentos quando fritos com óleos em avançado estado de oxidação;

2.2.3. Diferença entre óleo e gordura

Os termos óleos e gorduras designam substâncias insolúveis em água, de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana (HARTMAN; ESTEVES, 1982, p. 1). A distinção entre óleos e gorduras reside exclusivamente na sua aparência física à temperatura ambiente, são constituídos principalmente de triacilgliceróis (MORETTO, E; FETT, 1998, p. 1).

As gorduras exibem aspecto sólido e os óleos, líquido, essa diferença reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triacilgliceróis, nos óleos as cadeias carbônicas são insaturadas, tornando-os líquidos à temperatura ambiente, ao passo que nas gorduras as cadeias carbônicas são saturadas, deixando-as sólidas à mesma temperatura ambiente, ou seja, o comprimento e o grau de saturação das cadeias de ácidos graxos que são responsáveis por esse estado (HARTMAN; ESTEVES, 1982, p. 1).

A dupla ligação nos ácidos graxos insaturados tem efeito marcante na forma da molécula e dos triacilgliceróis formados com glicerol. Como as moléculas não podem ser dobradas em torno da dupla ligação, a cadeia é muito menos flexível o que torna os compostos em estado de óleo em vez de gordura (ATKINS, 2000, p. 55).

A resolução n° 20/77 do CNNPA define a temperatura de 20 °C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura (VISENTAINER; FRANCO, 2006,p. 15).

2.2.4. Óleos residuais de fritura

Sabe-se que a fritura é extensivamente usada em nível doméstico e em escala comercial como forma de tornar os alimentos mais atraentes para o

consumo devido às características desenvolvidas no processo de fritura por imersão, tais características são odor, sabor, cor e textura.

Para que ocorra uma fritura de boa qualidade a definição do tipo de óleo no uso da fritura de alimentos é um dos principais procedimentos. As propriedades dos óleos usados dependem fortemente da origem e do histórico do óleo. A origem do óleo usado determina as composições dos ácidos graxos enquanto o histórico ou a duração que óleo fica exposto ao calor determina as propriedades físicas e químicas do óleo, tais como viscosidade, teor de água, teor de ácidos graxos e compostos oxidados (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Durante a fritura, o óleo é submetido de forma contínua ou descontínua a altas temperaturas na presença de ar e de componentes do alimento, neste processo numerosas mudanças químicas ocorrem no meio em que o alimento é frito e no próprio alimento. Essas mudanças são uma série de reações de degradação incluindo autooxidação, oxidação térmica, polimerização, hidrólises, rompimento das duplas ligações dos ácidos graxos (COSTA NETO et al., 2000; KAMALELDIN et al., 1997).

O uso do óleo repetidamente, sob aquecimento, resulta no desenvolvimento de indesejáveis reações químicas o que se acredita que provoca risco à saúde (MAN; JASWIR, 2000), por isso é importante à realização de análises desses óleos e gorduras após determinado período de reutilização. As análises podem ser a determinação do índice de acidez o qual avalia o estado de conservação do óleo, determinação do índice de peróxido o qual verifica a presença de substâncias antioxidantes, índice de saponificação que avalia a proporção de óleos ou gorduras compostos por ácidos graxos de baixo peso molecular. Tais análises podem indicar alterações da qualidade desses meios, o que compromete fatores sensoriais, nutricionais e até econômicos devido ao seu curto tempo de reuso (MOGHARBEL, 2002, p. 15).

Pesquisas envolvendo óleos e gorduras, que são aquecidos por longos períodos sob altas temperaturas, demonstram que os produtos resultantes contêm quantidades elevadas de compostos polares (mais de 50%), que são os produtos de degradação dos triacilgliceróis (ácidos graxos livres, ácidos graxos oxidados, polímeros) (MOGHARBEL, 2002). É difícil salientar quando há a necessidade do descarte desses óleos, pois o Brasil ainda não dispõe de uma regulamentação que determine a utilização de óleos e gorduras para frituras,

dificultando o controle dos produtos a serem utilizados, bem como do momento correto de se fazer o descarte do óleo que está em operação (MOGHARBEL, 2002, p. 21).

A reciclagem de um modo geral vem se mostrando cada vez mais necessária e vantajosa no setor empresarial, devido a razões econômicas e ambientais. Desse modo a produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura doméstica pode apresentar algumas vantagens, tais como:

- ✓ Dispensa do processo de refino do óleo, pois a matéria-prima está na forma de óleo pronta para o processo;
- ✓ Redução do custo da matéria-prima, já que o óleo residual de fritura doméstica não apresenta custo;
- ✓ Preservação do meio ambiente, uma vez que o óleo teria um destino adequado e não seria mais descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático.
- ✓ Redução no custo de tratamento de efluentes de esgoto, sendo que esses não apresentariam quantidades de óleos residuais de frituras, pois esses teriam um destino adequado de descarte.

Atualmente no Brasil, parte do óleo de soja proveniente do consumo humano é destinada a fabricação de sabões e a produção de biodiesel (COSTA NETO et al., 2000; MITTELBAACH; TRITTHART, 1988). Em 2014 foram fabricados 2.056.118 m³ de biodiesel, sendo 20.609 m³ produzidos a partir do óleo de fritura usado o que representa cerca de 0,8% da participação total de produção de biodiesel (“Análise mensal do mercado de biodiesel: edição n°23”, [s.d.]). Porém ainda existe uma parte do óleo de soja residual que é descartado inadequadamente em redes de esgoto, apesar de todo o incentivo de conscientização de preservação do meio ambiente, tal atitude pode ser considerada como um crime ambiental inadmissível.

2.2.5. Fatores que afetam a qualidade do óleo durante a fritura

Existem muitos fatores que afetam a qualidade do óleo, como por exemplo, o tempo de utilização do óleo aumenta o teor de ácidos graxos livres, compostos polares e triacilgliceróis oxidados, além disso, o aquecimento e resfriamento

intermitente do óleo provocam deterioração mais acentuada que o aquecimento contínuo, devido à solubilidade do oxigênio, que aumenta no óleo quando este é resfriado (ARAÚJO, 2011).

A oxidação térmica do óleo é acelerada pela presença de ácidos graxos livres e pelo grau de instaurações. O teor de ácido linolênico, ácido graxo essencial na dieta alimentar, é crítico em frituras, em razão da estabilidade do óleo e do aparecimento de sabor indesejável ao alimento frito (ARAÚJO, 2011). A composição em porcentagem de ácido graxo linolênico pode ser observada na TABELA 2.3.

No processo de fritura ocorrem diversas alterações de nutrientes no alimento submetido à fritura, resultando na diminuição do valor nutritivo. Uma alternativa para tentar reduzir todas essas alterações no óleo utilizado em fritura é a incorporação de óleo novo ao óleo de fritura para diminuir a formação de compostos polares, diacilgliceróis e ácidos graxos livres (ARAÚJO, 2011).

TABELA 2.3 – COMPOSIÇÃO APROXIMADA (%) DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS EM ÓLEOS (ARAÚJO, 2011).

| VEGETAL | C18:2 (LINOLEICO) | C18:1 (OLEICO) | C16:0 (PALMÍTICO) | C18:3 (LINOLÊNICO) | C18:0 (ESTEÁRICO) |
|----------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Soja | 53,7 | 22,3 | 10,1 | 8,1 | 4,3 |
| Milho | 57 | 28 | 12 | 1 | 2 |
| Girassol | 68 | 19 | 7 | 0,5 | 5 |
| Canola | 18 | 64 | 4 | 9 | 2 |
| Oliva | 10 | 71 | 14 | 0,6 | 2,5 |
| Palma | 9,5 | 39 | 45 | 0,3 | 5 |

2.2.6. Fatores que aceleram as alterações no óleo empregado

Durante o aquecimento, algumas alterações podem ocorrer na estrutura do óleo, e a natureza dessas depende de diversos fatores, como temperatura e tempo de aquecimento e de exposição no ar. A temperatura comumente utilizada em processo de fritura é em torno de 180 °C, nessa temperatura os compostos voláteis são eliminados juntamente com os vapores de água, e a formação de uma camada (vapores de água são mais voláteis) acima do óleo impede o contato excessivo com o ar. À temperatura elevada e na ausência de oxigênio, monômeros cíclicos de triacilglicerol são formados e, posteriormente, ocorre acúmulo de polímeros. As alterações oxidativas e químicas no óleo durante o seu

uso em frituras são caracterizadas por diminuição da instauração total e aumento do teor de ácidos graxos livres, espuma, coloração, viscosidade, densidade, substâncias polares e poliméricas (ARAÚJO, 2011).

2.3. PROCESSOS DE OBTENÇÃO

A transesterificação é o processo mais comum de produção de biodiesel, o qual utiliza catalisadores básicos homogêneos. O processo de hidroesterificação permite a utilização de qualquer matéria-prima independente da acidez e da umidade, esse é um grande diferencial quando comparado ao processo convencional de transesterificação. Além desses dois processos o biodiesel pode ser produzido por craqueamento térmico, transesterificação enzimática, transesterificação supercrítica e esterificação de borras ácidas (ENCARNAÇÃO, 2008).

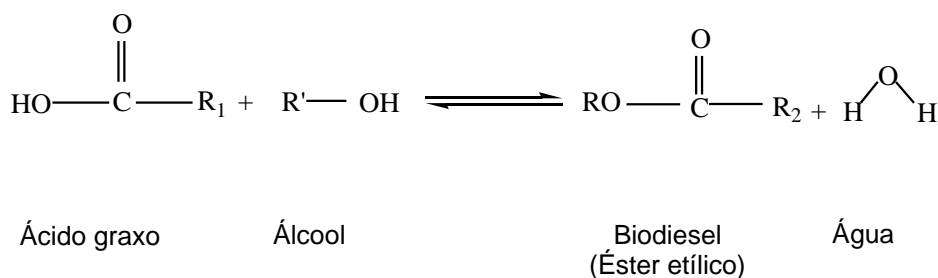
2.3.1. Rotas para Produção do Biodiesel

A transesterificação é a rota química mais utilizada para produzir biodiesel, em que a molécula de triacilglicerol reage reversivelmente com moléculas de álcool, na presença de um catalisador ácido, básico ou biológico, para produzir uma mistura de ésteres de ácido graxo e glicerina, onde são separados por decantação (SILVA; NASCIMENTO; PAGANO, 2011).

No processo de transesterificação por catálise alcalina ocorre o surgimento de sabões, desse modo o rendimento do processo é afetado bem como a dificuldade de separação biodiesel/glicerina. Para resolver tal inconveniente, a transesterificação faz uso de grandes quantidades de ácidos para a quebra da emulsão, o que gera um custo operacional elevado.

Um processo alternativo para produção de biodiesel é a hidroesterificação que consiste em duas etapas: a primeira é a hidrólise do triacilglicerol, produzindo ácido graxo e glicerina. Já na segunda etapa ocorre a esterificação dos ácidos graxos, Equação 2.5, produzidos na etapa anterior, gerando o biodiesel de elevada pureza e como subproduto a água, que é reutilizada no processo de hidrólise (SILVA; NASCIMENTO; PAGANO, 2011). A grande vantagem da hidroesterificação em relação à transesterificação é que a acidez da matéria-

prima não é uma limitação no processo, pois o ácido graxo livre é reagente da reação. Isto faz com que seja possível a utilização de matérias-primas de alta acidez, tais como algas, óleos e gorduras residuais e óleos vegetais com acidez acima de 1%. Segundo Aranda et al. (2009) o uso de catalisadores heterogêneos na reação elimina a formação de sabão, diminui o número de operações de separação e isso faz com que seja possível a reutilização do catalisador e produzir glicerina de alta pureza (ARANDA et al., 2009).



EQUAÇÃO 2.5 – REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO GRAXO COM ÁLCOOL.

2.3.2. Hidrólise

A indústria oleoquímica possui diversos processos os quais estão inseridas várias reações, uma das mais importantes é a hidrólise de TAG a partir de óleos e gorduras, Equação 2.6, na qual a água reage com o óleo para formar glicerol e ácidos graxos livres, os quais podem ser utilizados na produção de sabão, detergentes sintéticos, lubrificantes, cosméticos e vários outros produtos, por isso este processo é comercialmente importante.

A reação é homogênea de primeira de ordem e ocorre em etapas de forma gradual e é reversível, onde inicialmente os TAG's são hidrolisados para os DAG, em seguida, MAG e finalmente a glicerol (MOQUIN; TEMELLI, 2008), para cada etapa há a liberação de um ácido graxo. Após a hidrólise é possível verificar a formação de duas fases, a fase oleosa a qual é constituída principalmente de ácido graxo enquanto a fase aquosa contém glicerol.

Muitos autores estudaram a influência da temperatura na reação de hidrólise, como por exemplo, Kusdiana e Saka (2004), os quais verificaram que a velocidade da reação é elevada no início da reação e tende a ser menor ao decorrer da reação e que às temperaturas elevadas a velocidade é maior (KUSDIANA; SAKA, 2004).

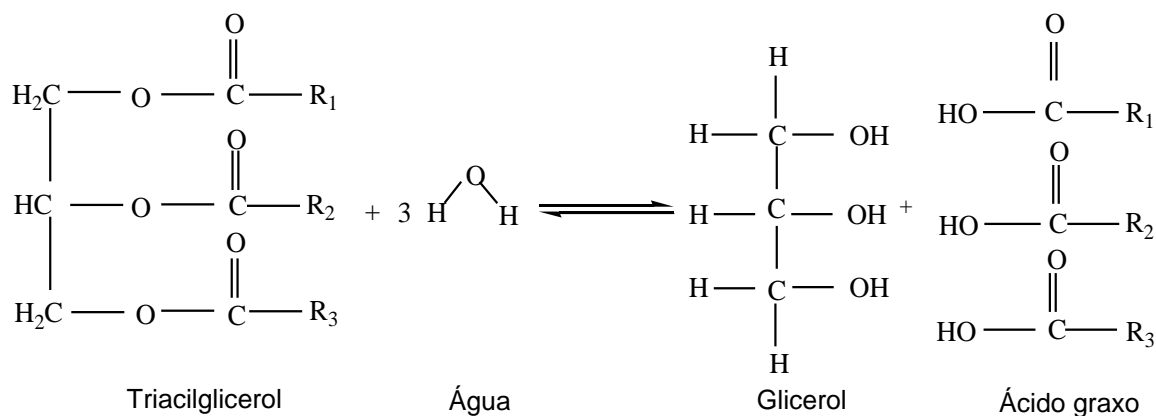
Sabe-se que a taxa de reação é influenciada pelo aumento da temperatura e que a solubilidade de água em óleo aumenta com o aumento de temperatura. Em condições de temperatura baixa a água e o óleo são insolúveis e com isso a reação é extremamente lenta, porém com o aumento da temperatura a solubilidade do óleo na água aumenta e a velocidade da reação acelera rapidamente, segundo Lascary (LASCARAY, 1952) quando ocorre um aumento de 10 °C na temperatura a taxa de reação aumenta um fator de 1,2 a 1,5. King et al. (1999) relatam que a 339 °C o óleo de soja é completamente miscível com água e que a uma temperatura tão alta a hidrólise do óleo foi completada num tempo muito curto (KING; HOLLIDAY; LIST, 1999).

Quando a taxa de reação é inicialmente baixa e em seguida aumenta gradualmente até ao nível normal ocorre o período de indução, tal período é devido à baixa solubilidade da água no TAG e oposição à sua maior solubilidade em AGL (LASCARAY, 1952). Segundo Moquin e Temelli (2008) o período de indução termina quando há 10-20% de AGL na mistura e pode ser encurtado por adição de AGL nos reagentes, tal abordagem sugere a ideia de o AGL poderia atuar como catalisador ácido na reação, ou seja, o ácido graxo livre seria um auto catalisador de reação. Além disso, os autores reportam que o período de indução também é afetado pela temperatura e torna-se muito curto em temperaturas elevadas, como por exemplo, a 260-280 °C, devido ao aumento da solubilidade da água em óleo (MOQUIN; TEMELLI, 2008).

Como visto anteriormente a hidrólise é influenciada pelo aumento da temperatura, além disso, a proporção de óleo:água utilizados na reação é fundamental no rendimento em equilíbrio, pois esse é determinado apenas com base na razão óleo:água e é independente da temperatura. A razão deve-se ao fato de que o deslocamento da reação ocorre no sentido dos reagentes com o aumento da concentração de glicerol, com isso conclui-se que o controle da porcentagem de água é de grande importância. A água é um dos substratos da reação, o que normalmente permite um aumento na sua concentração que resulta em um aumento proporcional na velocidade de reação (VOLL et al., 2012).

Levando isso em consideração, Milliren et al. (2013) utilizou uma razão óleo:água de aproximadamente 1:4 e essa foi razão volumétrica adotada nos experimentos desse trabalho.

A hidrólise de TAG aos seus respectivos ácidos graxos também pode ser realizada em água subcrítica, a qual vem sendo estudada por muitos autores (ALENEZI et al., 2009; HOLLIDAY; KING; LIST, 1997; KING; HOLLIDAY; LIST, 1999; KOCSISOVÁ; JUHASZ; CVENGROŠ, 2006; KRAMMER; VOGEL, 2000; PINTO; LANÇAS, 2006; TORALLES et al., 2015).



EQUAÇÃO 2.6 – HIDRÓLISE DE TRIACILGLICEROL.

2.3.3. Água subcrítica (ASbc)

Água no estado subcrítico ($100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 374,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) e supercrítico ($T = 374,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 22,05\text{ MPa}$) tem despertado grande interesse e por isso vem sendo estudada nos últimos anos.

Com o aumento da temperatura, até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, e sob pressão suficiente para manter o estado líquido, ocorre aumento do produto iônico da água ($K_w \sim 10^{-11}$), o qual favorece o desenvolvimento de reações de mecanismos iônicos. Também se verifica a redução da polaridade, com o aumento da temperatura, a qual é devida à diminuição da constante dielétrica. Nessa região subcrítica a água possui propriedades similares ao de solvente orgânico à temperatura ambiente. Desta maneira, a ASbc pode participar de várias reações químicas, como por exemplo a hidrólise de TAG, como solvente e reagente, sendo uma alternativa tecnicamente viável e ecologicamente aceitável ao uso dos solventes orgânicos, pois tem a vantagem de ser atóxica, não inflamável, não explosiva e de baixo custo (PINTO; LANÇAS, 2010) e o procedimento analítico se torna ambientalmente amigável.

A água subcrítica tem sido utilizada em estudos de hidrólise de biomassa, extração a partir do farelo de arroz de substâncias funcionais, proteínas e

aminoácidos; hidrólise de celulose microcristalina, estudos da cinética da hidrólise de biopolímeros, entre outros que se mostram muito promissores (PINTO; LANÇAS, 2010).

King et al. (1999) conduziu reação de hidrólise em água subcrítica a 270-340 °C e razões altas de água e óleo, reportou um melhoramento no tempo de conversão e rendimento comparado com aqueles obtidos atualmente na indústria de gorduras (KING; HOLLIDAY; LIST, 1999). Kusdiana e Saka (2004) estudaram a hidrólise do óleo de colza em água subcrítica e um dos pontos que eles concluíram foi que na temperatura de 255 °C o rendimento máximo de ácido graxo obtido é de 80% para a hidrólise em água subcrítica do óleo de soja usado em uma fritura o rendimento máximo também está em torno de 80% (KUSDIANA; SAKA, 2004). Pinto e Lanças (2006) também investigaram o efeito da ASbc conduzindo a reação de hidrólise de óleo de milho por 40 minutos usando uma razão molar óleo e água de 1:355, baseada na análise de cromatografia a gás foi observado não conversão a 150 e 200 °C, porém, uma conversão de 80% a 250 °C e 100% de conversão a 280 °C (PINTO; LANÇAS, 2006). Devido a isso que o presente trabalho terá as reações de hidrólise em ASbc realizadas a 250 °C e 275 °C para que se possa obter uma boa conversão de ácidos graxos livres.

2.3.4. Modelagem matemática da hidrólise não-catalítica de óleo vegetal em água subcrítica.

A hidrólise de óleos consiste em três etapas de reação: uma molécula de TAG é hidrolisada a uma molécula de DAG para produzir uma molécula de AGL, e DAG é repetidamente hidrolisado para MAG que é posteriormente hidrolisado para glicerol, produzindo três moléculas de AGL no total. Esses passos podem ser representados por um conjunto de três equações reversíveis:



Normalmente a constante da taxa de reação para TAG, DAG e MAG são diferentes umas das outras. Diasakou et al. (1998) (DIASAKOU; LOULOU DI; PAPAYANNAKOS, 1998) relatou que o valor para a constante da taxa de reação de TAG, k_{TAG} não difere significativamente de k_{MAG} e isso implica que as constantes de reação para TAG e DAG são comparáveis. Contudo o valor de k_G é muito inferior que k_{TAG} e k_{MAG} . Muitos autores sugerem que o reagente ácido graxo livre atua como um catalisador ácido na reação, chamado de fenômeno autocatalítico (CHANGI; PINNARAT; SAVAGE, 2011; MILLIREN et al., 2013; MINAMI; SAKA, 2006). Considerando que as constantes de velocidade das reações de hidrólise não são significativamente diferentes, e levando em consideração a autocatálise provocada pelo AGL presente na reação Milliren et al., (2013) propuseram o seguinte mecanismo:



As taxas de reações podem ser descritas durante todo um conjunto de equações diferenciais, Equações (2.10)-(2.15).

$$\frac{d[TAG]}{dt} = \left(\begin{array}{l} -k_1 \cdot [TAG] \cdot [H_2O] + k_2 \cdot [DAG] \cdot [AGL] \\ -k_3 \cdot [TAG] \cdot [H_2O] \cdot [AGL] + k_4 \cdot [DAG] \cdot [AGL] \cdot [AGL] \end{array} \right) \quad (2.10)$$

$$\frac{d[DAG]}{dt} = \left(\begin{array}{l} -k_2 \cdot [DAG] \cdot [AGL] - k_1 \cdot [DAG] \cdot [H_2O] + k_1 \cdot [TAG] \cdot [H_2O] \\ + k_2 \cdot [MAG] \cdot [AGL] - k_4 \cdot [DAG] \cdot [AGL] \cdot [AGL] \\ -k_3 \cdot [DAG] \cdot [H_2O] \cdot [AGL] + k_3 \cdot [TAG] \cdot [H_2O] \cdot [AGL] \\ + k_4 \cdot [MAG] \cdot [AGL] \cdot [AGL] \end{array} \right) \quad (2.11)$$

$$\frac{d[MAG]}{dt} = \left(\begin{array}{l} -k_2 \cdot [MAG] \cdot [AGL] - k_1 \cdot [MAG] \cdot [H_2O] + k_1 \cdot [DAG] \cdot [H_2O] \\ + k_2 \cdot [G] \cdot [AGL] - k_4 \cdot [MAG] \cdot [AGL] \cdot [AGL] - k_3 \cdot [MAG] \cdot [H_2O] \cdot [AGL] \\ + k_3 \cdot [DAG] \cdot [H_2O] \cdot [AGL] + k_4 \cdot [G] \cdot [AGL] \cdot [AGL] \end{array} \right) \quad (2.12)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = \left(\begin{array}{l} -k_2 \cdot [G] \cdot [AGL] + k_1 \cdot [MAG] \cdot [H_2O] \\ -k_4 \cdot [G] \cdot [AGL] \cdot [AGL] + k_3 \cdot [MAG] \cdot [H_2O] \cdot [AGL] \end{array} \right) \quad (2.13)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = \left(\begin{array}{l} -k_1 \cdot ([TAG] + [DAG] + [MAG]) \cdot [H_2O] \\ + k_2 \cdot ([DAG] + [MAG] + [G]) \cdot [AGL] \\ - k_3 \cdot ([TAG] + [DAG] + [MAG]) \cdot [H_2O] \cdot [AGL] \\ + k_4 \cdot ([DAG] + [MAG] + [G]) \cdot [AGL] \cdot [AGL] \end{array} \right) \quad (2.14)$$

$$\frac{d[AGL]}{dt} = \left(\begin{array}{l} -k_2 \cdot ([DAG] + [MAG] + [G]) \cdot [AGL] \\ + k_1 \cdot ([TAG] + [DAG] + [MAG]) \cdot [H_2O] \\ + k_3 \cdot ([TAG] + [DAG] + [MAG]) \cdot [H_2O] \cdot [AGL] \\ - k_4 \cdot ([DAG] + [MAG] + [G]) \cdot [AGL] \cdot [AGL] \end{array} \right) \quad (2.15)$$

As constantes cinéticas, direta e inversa, assumidas no modelo apresentam uma dependência com a temperatura e foram obtidas utilizando a equação de Arrhenius, Equação (2.16), onde 10^{ai} e E_i são respectivamente o fator pré-exponencial e a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T a temperatura de cada condição reacional. Os dados experimentais obtidos através da estimação dos parâmetros 10^{ai} e E_i foram correlacionados ao modelo cinético utilizado no trabalho.

$$k_i = 10^{ai} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right), \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (2.16)$$

Onde $i = 1; i = 2$ são para as direções direta e inversa das reações reversíveis e $i = 3; i = 4$ para as direções direta e inversa das reações autocatálíticas.

Milliren et.al, (2013) conduziram um estudo sobre a hidrólise do óleo de soja refinado nas temperaturas de 250 °C, 275 °C e 300 °C, em um reator Parr® com capacidade de 300 mL, seus experimentos foram realizados sob agitação de 700 rpm e a razão mássica óleo:água utilizada foi de 1:4. Após obter os

resultados eles observaram a ocorrência de uma forma senoidal na curva de rendimento de ácido graxo livre (FIGURA 2.2) a qual sugere um fenômeno chamado de autocatalítico, além desses, outros autores sugerem que o reagente ácido graxo livre age como um catalisador ácido para a reação (CHANGI; PINNARAT; SAVAGE, 2011; MINAMI; SAKA, 2006).

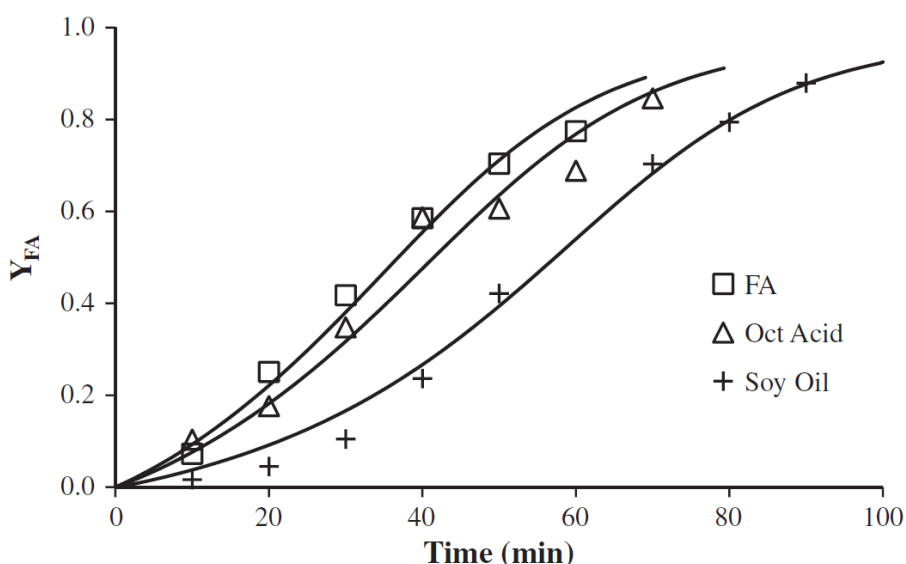


FIGURA 2.2 – RENDIMENTOS DA HIDRÓLISE DE ÓLEO DE SOJA REFINADO COM ADIÇÃO MÁSSICA NA CARGA INICIAL DO ÓLEO DE: 14% EM PESO DE PRODUTO DE AGL (FA); 10% EM PESO DE ÁCIDO OCTANÓICO; E ÓLEO DE SOJA REFINADO.

Fonte: (MILLIREN et al., 2013).

2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a revisão da literatura constatou-se que a produção de biodiesel tem sido amplamente estudada para que novas fontes alternativas para produção desse combustível fossem exploradas. Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo o estudo do óleo residual de fritura doméstica como matéria-prima para produção de ácidos graxos livres através da hidrólise em água subcrítica. Um modelo cinético foi proposto para descrever a cinética reacional. Os AGL produzidos na hidrólise podem posteriormente passar pelo processo de esterificação e serem transformados em biodiesel.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Óleo de soja refinado (Leve®), identificado neste trabalho pela sigla OR, foi adquirido em um supermercado situado na região de Curitiba. O mesmo óleo foi utilizado em um processo doméstico de fritura de batata, obtendo-se assim o óleo residual identificado como OU1F neste trabalho. A matéria-prima identificada como OUVF é uma mistura de óleos que foram reutilizados em diferentes tipos de frituras domésticas, sem um controle do número de frituras e do tipo de alimento preparado, esse óleo foi filtrado para a remoção das impurezas, como por exemplo, restos de alimentos. Salienta-se que os resultados de hidrólise obtidos a partir desse óleo não foram utilizados na etapa de estimação de parâmetros.

Álcool absoluto PA (Vetec® – 95% de pureza e Neon® – 99% de pureza) foi utilizado para a diluição do óleo e NaOH (Vetec®) foi empregado nas medições de acidez. Para a padronização do NaOH uma solução de biftalato de potássio (Biotec®) foi utilizada. Clorofórmio (Aldrich®) foi utilizado na preparação das amostras para a análise de RMN. A água destilada utilizada foi obtida no Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA) na Universidade Federal do Paraná, onde foram conduzidos os experimentos deste trabalho.

3.2. REAÇÕES DE HIDRÓLISE

As reações foram realizadas em um reator Parr® (modelo 4598) unidade situada no LACTA/UFPR. O reator é composto por um vaso em aço inox de 100 mL de capacidade, uma manta elétrica com controle de aquecimento e um sistema de agitação mecânica, conforme imagens apresentadas na FIGURA 3.1.

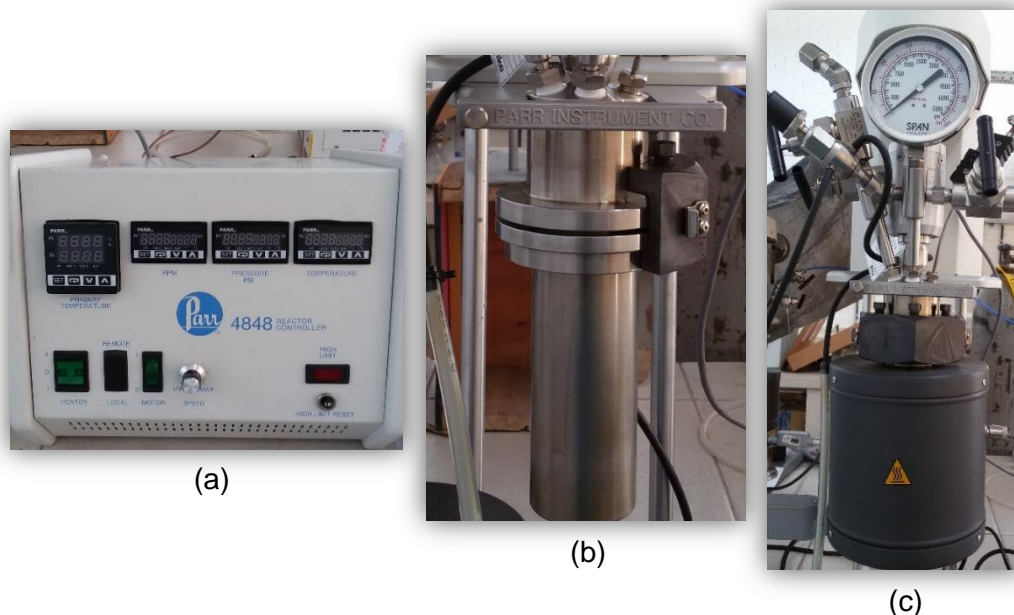


FIGURA 3.1 – (a) CONTROLADOR PARR 4598; (b) VASO EM AÇO INOX COM CAPACIDADE DE 100 mL; (c) REATOR PARR COM MANTA DE AQUECIMENTO E CONTROLES DE TEMPERATURA E PRESSÃO.

Nos experimentos de hidrólise realizados, utilizou-se como matérias-primas óleo de soja refinado (OR), óleo de soja usado em uma fritura (OU1F), óleo residual de várias frituras (OUVF) e água destilada na razão mássica de 1:4 óleo:água. As reações de hidrólise foram conduzidas para set points de temperaturas de 250 °C e 275 °C, onde as pressões da AScb nessas temperaturas possuem valores similares ao de vapor de água. As reações foram realizadas considerando o vaso do reator com volume de 80 mL e foram conduzidas com agitação constante de 500 rpm.

As reações não foram realizadas em temperatura constante, visto que não se podia negligenciar o tempo de aquecimento do reator a partir da temperatura ambiente. Desta forma, dados de temperatura em função do tempo de reação foram coletados para que essa informação fosse contemplada pelo modelo matemático.

Quantidades precisas de óleo (16 g) e água (64 g) foram pesadas em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220) considerando a razão mássica óleo:água previamente especificada e adicionadas ao vaso do reator, após isso, o reator foi fechado e vedado com o auxílio de braçadeiras. Em seguida, o sistema de temperatura foi ajustado para aquecer o meio reacional até a temperatura do experimento.

Depois de decorrido cada tempo de reação, a agitação mecânica foi cessada e o aquecimento da camisa elétrica desligado, e o reator foi então

resfriado naturalmente com banho de gelo e água e, em seguida aberto para retirada da mistura reacional que foi preparada para a análise de quantificação de ácidos graxos livres.

3.3. QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

A quantidade de ácido graxo livre presente nas amostras foi determinado por titulação utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol/L, padronizada com biftalato de potássio. Da padronização obteve-se a molaridade utilizando a Equação (3.1) retirada da metodologia H 12-52 (AOCS, 1998). Aproximadamente 0,5 g de amostra foram pesadas em triplicata em balança analítica (Radwag, modelo AS 220/C/2) e diluídas em 20 mL de etanol absoluto em um Becker. A solução foi titulada, sob agitação, com a solução de NaOH 0,1 mol/L até atingir o ponto de viragem do indicador usado, cuja mudança de cor atinge o rosa após o ponto de equivalência. Após esse procedimento foi obtido o resultado expresso em porcentagem de conversão em oleico (X), calculado através da metodologia Ca 5a-40 (AOCS, 1998), Equação (3.2).

$$Molaridade = \frac{massa_{bif.}}{volume_{NaOH} \cdot 0,20444} \quad (3.1)$$

$$X(\%) = \frac{volume_{NaOH} \cdot molaridade \text{ média} \cdot 28,2}{massa_{amostra}} \quad (3.2)$$

O *volume* se refere ao volume gasto da solução de NaOH na neutralização, $massa_{amostra}$ é a massa da amostra pesada e $X(\%)$ a porcentagem de ácido graxo livre.

O óleo de soja é composto quase exclusivamente por triacilglicerídeos. A massa molecular do AGL, 278 g/mol, foi obtida de Milliren et al., (2013)(MILLIREN et al., 2013). A porcentagem mássica de AGL foi transformada em concentração molar (mol/g-substrato) utilizando a quantidade de óleo, aproximadamente 16 g alimentada no reator, e a massa molecular do AGL. O rendimento molar experimental de AGL, Y , foi calculado a partir da diferença entre a concentração de AGL no óleo depois da hidrólise e a concentração de AGL no tempo zero

dividida pela concentração molar total de AGL disponível para hidrólise no início da reação, representado pela Equação (3.3).

$$Y = \left(\frac{[AGL] - [AGL_0]}{[AGL_T]} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

3.4. QUANTIFICAÇÃO DE ACILGLICEROL

O espectro ^{13}C -RMN fornece informações úteis sobre átomos de carbono em diferentes ambientes moleculares. A fração molar de acilgliceróis (TAG, DAG e MAG) foi determinada pela análise de ^{13}C -RMN em um espectrômetro (Bruker 400 MHz Avance HD) localizado no laboratório do departamento de bioquímica na UFPR.

Considerando uma razão volumétrica 1:3 de óleo:clorofórmio, amostras de clorofórmio (0,25 mL) e óleo (0,75 mL) foram preparadas em tubos de RMN, 5 mm, para análises. Os acilgliceróis foram identificados a partir do sinal correspondente ao carbono G-2 do esqueleto glicerídeo de cada acilglicerol. Os picos relacionados ao carbono G-2 de 1-MAG, 1,2-DAG, 1,3-DAG e TAG encontram-se, no espectro, em $\delta 70,25$ ppm, $\delta 72,1$ ppm, $\delta 68,3$ ppm e $\delta 68,9$ ppm, respectivamente (NG., 2000).

4. MODELAGEM CINÉTICA

Para o desenvolvimento do modelo foi levado em consideração à ocorrência da transferência de calor entre o vaso do reator e o fluido, desse modo, uma equação diferencial que descreve a variação de temperatura foi incluída às equações (2.4 – 2.9) propostas por Milliren et al., (2013):

$$\frac{dT}{dt} = b \cdot (T_{set\ point} - T) \quad (4.1)$$

Onde $b = 0,0579\ s^{-1}$ e $b = 0,0432\ s^{-1}$ são parâmetros que foram determinados para as temperaturas 250 °C e 275 °C respectivamente, as quais são representadas por $T_{set\ point}$ do tipo degrau. Estes dois parâmetros foram obtidos por ajuste da curva de aquecimento, a qual foi obtida para ambas as temperaturas, utilizando o reator mencionado anteriormente, esse reator leva cerca de uma hora até atingir a temperatura de reação.

As constantes cinéticas k_1 , k_2 (g-substrato.mol⁻¹.min⁻¹) e k_3 , k_4 (g-substrato².mol⁻².min⁻¹) foram obtidas em função das constantes a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , E_1/R , E_2/R , E_3/R e E_4/R , de acordo com a Equação (4.2):

$$k_j = a_j \cdot \exp\left(\frac{-E_j/R}{T}\right), \quad j = 1, 2, 3, 4 \quad (4.2)$$

A sub-rotina “ode 23s” (Matlab 7) foi utilizada para a resolução numérica das equações diferenciais e a sub-rotina “fminsearch” (Matlab 7) para minimizar a função objetivo, soma dos erros ao quadrado entre valores calculados e experimentais. Para o ajuste dos 8 parâmetros foi utilizado um conjunto de 40 dados experimentais.

A incerteza dos parâmetros estimados e a correlação entre eles foram obtidas de acordo com Bard (BARD, 1974), ANEXO.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados da hidrólise em ASbc dos substratos OR, OU1F e OUVF. Em todos os casos, o rendimento em ácidos graxos livres foi obtido pela Equação (3.3).

5.1. TEMPERATURA REACIONAL

Para o desenvolvimento da modelagem cinética foi levado em consideração a dependência da temperatura, ou seja, dados da curva de aquecimento do reator Parr® foram adicionados ao modelo. Para avaliar a boa concordância dos dados da curva de aquecimento foi desenvolvido um modelo para a temperatura com base na transferência de calor, Equação (4.1). A FIGURA 5.1 mostra uma boa concordância entre os dados de temperatura experimentais e o modelo.

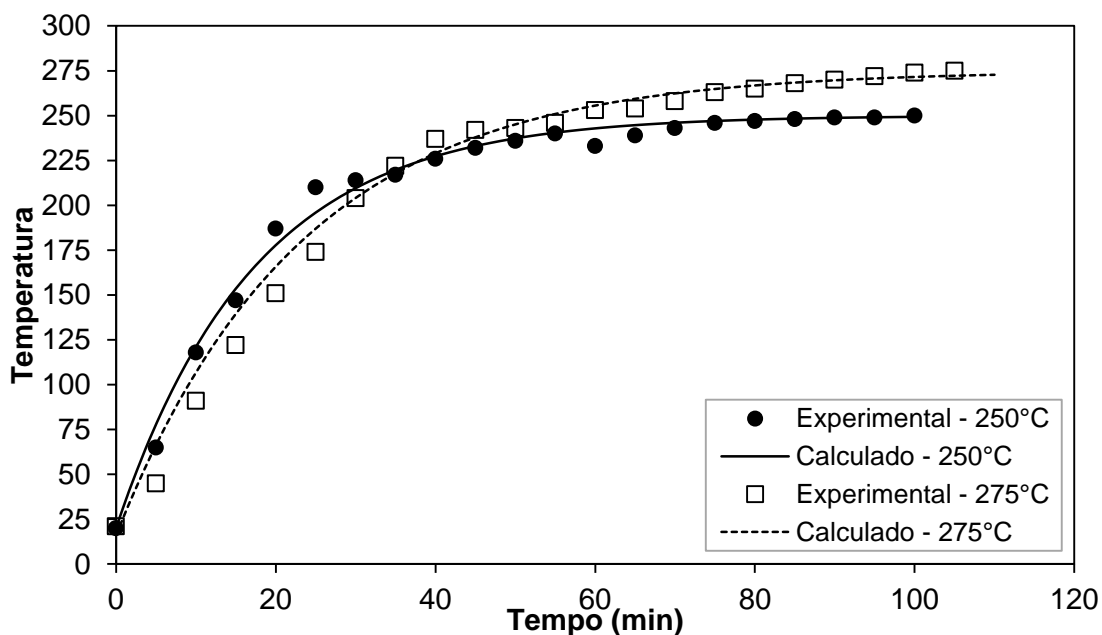


FIGURA 5.1 – CURVAS DE TEMPERATURA COM DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM.

5.2. REAÇÕES DE HIDRÓLISE

Para avaliar o efeito da fritura do óleo e da temperatura de reação na hidrólise não catalítica em água subcrítica, experimentos foram realizados com set points de temperatura de 250 °C (FIGURA 5.2) e 275 °C (FIGURA 5.3) para o óleo refinado e para o óleo usado em uma fritura.

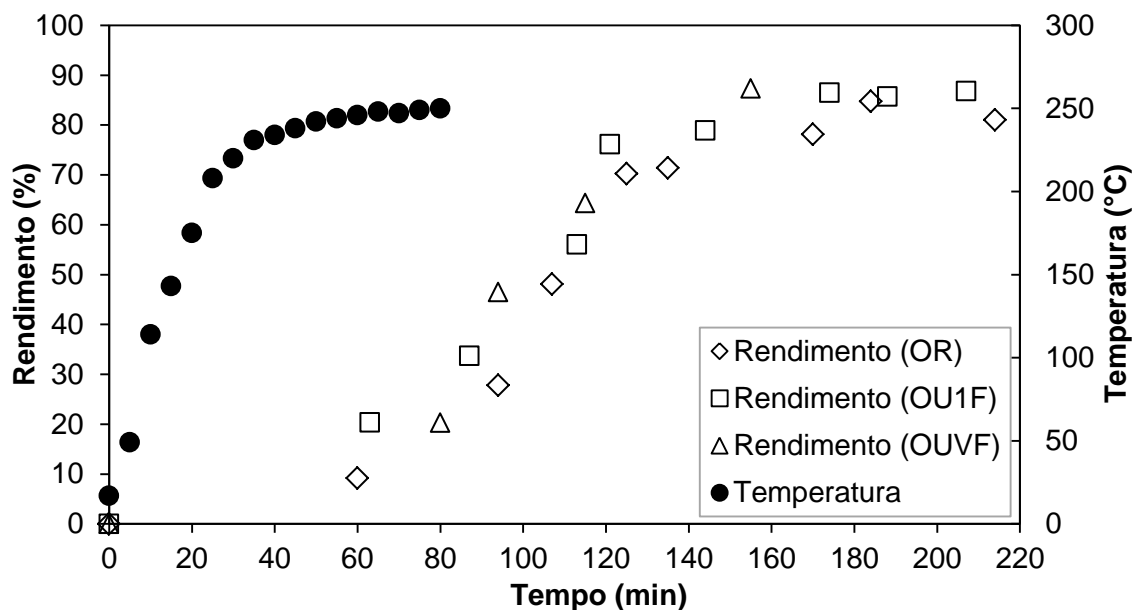


FIGURA 5.2 – RENDIMENTO EXPERIMENTAL EM ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PARA HIDRÓLISES REALIZADAS COM SET POINT DE TEMPERATURA DE 250 °C.

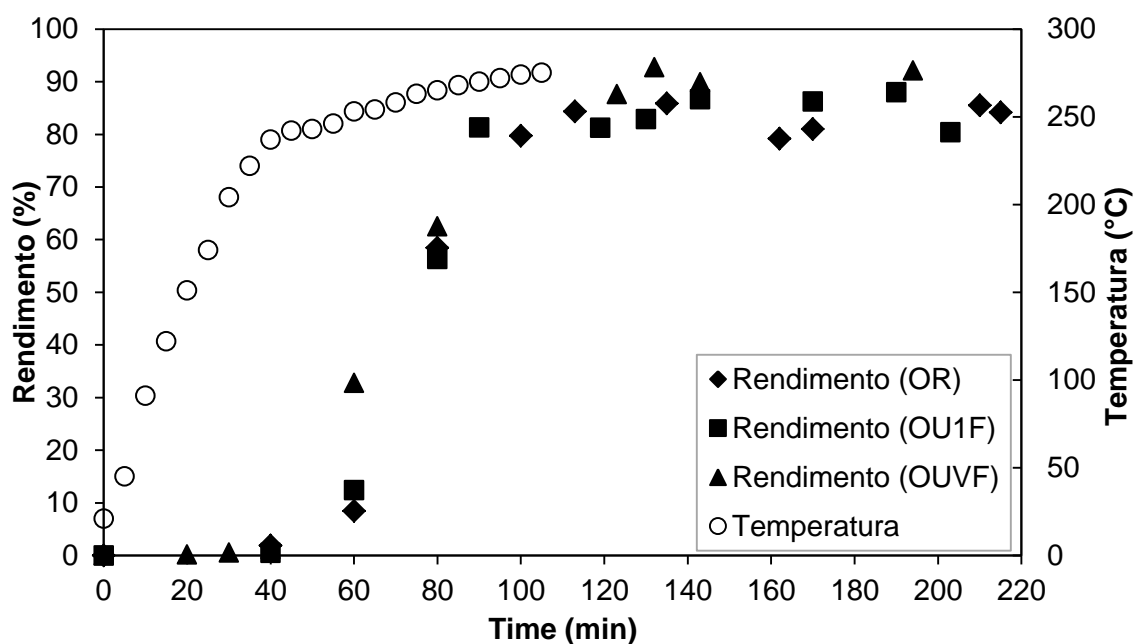


FIGURA 5.3 – RENDIMENTO EXPERIMENTAL EM ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PARA HIDRÓLISES REALIZADAS COM SET POINT DE TEMPERATURA DE 275 °C.

Observa-se pelas FIGURAS 5.2 e 5.3 que não houve uma diferença significativa na tendência dos pontos de rendimento em função dos diferentes óleos estudados, tanto para 250 °C quanto 275 °C. Os experimentos indicam apenas um pequeno aumento na velocidade de reação para óleos que foram submetidos a mais ciclos de fritura. Isso foi atribuído à diferença de acidez inicial dos óleos, apresentadas na TABELA 5.1. A diferença de temperatura, entretanto, resultou em uma diferença significativa nas velocidades de reação de hidrólise para todos os óleos estudados, o que sugere altos valores de energia de ativação associados às constantes cinéticas, o aumento da temperatura favorece a conversão de TAG e o aumento da concentração de AGL.

TABELA 5.1 – PORCENTAGEM DE AGL PRESENTE NOS ÓLEOS ANTES DAS REAÇÕES.

| Óleo refinado | Óleo usado | Óleo usado em várias frituras |
|----------------------|-------------------|--------------------------------------|
| 0,2663% | 0,4562% | 0,8578% |

Os rendimentos obtidos para tempos de reação menores do que 40 minutos forma muito baixos, seguidos de um considerável aumento até próximo ao equilíbrio da reação, que ocorreu após cerca de 160 minutos para todos os óleos a 250 °C e 140 minutos para reações a 275 °C. Este perfil é uma combinação do aumento de temperatura com o aumento de acidez no meio, já que esses dois fatores contribuem para o aumento da velocidade de reação da hidrólise.

Após a realização da hidrólise em água subcrítica do óleo de soja refinado foi possível fazer um comparativo dos resultados de rendimento de ácidos graxos livres superior a 80% deste trabalho com os dados obtidos pela literatura, Milliren et al. (2013). Segundo a literatura para alcançar tal rendimento foi necessário 90 minutos de reação a 250 °C e neste trabalho foi necessário 184 minutos, lembrando que nesse tempo foi adicionado o tempo que o reator leva até atingir a temperatura de reação, assim o tempo real da reação foi de 120 minutos. Já na temperatura de 275 °C para alcançar rendimentos acima de 80% foi preciso um tempo de 113 minutos, tempo de reação 20 minutos acrescido com o tempo gasto até o reator alcançar 275 °C, já Milliren et al. (2013) atingiu o mesmo rendimento com 50 minutos de reação.

O modelo matemático, Equações (2.4 – 2.15 e 4.1), foi ajustado aos pontos experimentais de rendimento da hidrólise do óleo refinado e do óleo utilizado em uma fritura. Os dados experimentais da hidrólise do óleo utilizado em vários ciclos de fritura foram comparados com simulações feitas com o modelo matemático, a fim de se verificar a capacidade preditiva do mesmo. Os parâmetros, juntamente com suas incertezas, estão apresentados na TABELA 5.2.

TABELA 5.2 – PARÂMETROS ESTIMADOS DO MODELO CINÉTICO.

| Parâmetro | Valor | ± | U(95%)* |
|---|------------|---|------------|
| $a_1 (g_substrato \cdot mol^{-1}min^{-1})$ | 1,655E+12 | ± | 0,025E+12 |
| $a_2 (g_substrato \cdot mol^{-1}min^{-1})$ | 3,16E+14 | ± | 0,21E+14 |
| $a_3 (g_substrato^2 \cdot mol^{-2}min^{-2})$ | 3,849E+16 | ± | 0,047E+16 |
| $a_4 (g_substrato^2 \cdot mol^{-2}min^{-2})$ | 5,786E+17 | ± | 0,15E+17 |
| $E_1/R (K)$ | 1,529E+04 | ± | 0,010E+04 |
| $E_2/R (K)$ | 1,606E+04 | ± | 0,054E+04 |
| $E_3/R (K)$ | 1,5778E+04 | ± | 0,0086E+04 |
| $E_4/R (K)$ | 1,556E+04 | ± | 0,019E+04 |

*incerteza expandida com 95% de confiança

Nota-se a partir da TABELA 5.2 que todas as incertezas são menores do que os respectivos parâmetros, ou seja, todos os parâmetros ajustados do modelo são estatisticamente significativos.

Utilizando a equação de Arrhenius e os parâmetros da TABELA 5.2 obtêm-se os valores das constantes cinéticas k_1, k_3 (direção direta), k_2, k_4 (direção inversa), os resultados calculados são apresentados na TABELA 5.3.

TABELA 5.3 – CONSTANTES CINÉTICAS CALCULADAS POR ARRHENIUS PARA CADA TEMPERATURA.

| $T(^{\circ}C)$ | $T(K)$ | $k_1 \left(\frac{g - substrato}{mol \cdot min} \right)$ | $k_2 \left(\frac{g - substrato}{mol \cdot min} \right)$ | $k_3 \left(\frac{g - substrato^2}{mol^2 \cdot min} \right)$ | $k_4 \left(\frac{g - substrato^2}{mol^2 \cdot min} \right)$ |
|----------------|--------|--|--|--|--|
| 250 | 523,15 | 0,34 | 14,70 | 3.070 | 70.016 |
| 275 | 548,15 | 1,27 | 59,63 | 12.150 | 271.848 |

É possível observar que quanto maior a temperatura, maior é o valor da constante cinética, consequentemente, maior a velocidade de formação de produtos e maior velocidade de reação, em especial para as etapas autocatalíticas.

Para se obter um maior entendimento sobre o significado físico de cada parâmetro, é importante gerar a matriz de correlações paramétricas, apresentada na TABELA 5.4, a qual foi calculada segundo (BARD, 1974), ANEXO.

TABELA 5.4 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO PARAMÉTRICA.

| | a_1 | a_2 | a_3 | a_4 | E_1/R | E_2/R | E_3/R | E_4/R |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| a_1 | 1 | -0,8728 | 0,9727 | -0,8221 | 0,8336 | -0,9666 | 0,9115 | -0,9808 |
| a_2 | -0,8728 | 1 | -0,9622 | 0,9954 | -0,9960 | 0,9687 | -0,9942 | 0,9502 |
| a_3 | 0,9727 | -0,9622 | 1 | -0,9316 | 0,9380 | -0,9997 | 0,9815 | -0,9985 |
| a_4 | -0,8221 | 0,9954 | -0,9316 | 1 | -0,9987 | 0,9404 | -0,9807 | 0,9162 |
| E_1/R | 0,8336 | -0,9960 | 0,9380 | -0,9987 | 1 | -0,9464 | 0,9806 | -0,9252 |
| E_2/R | -0,9666 | 0,9687 | -0,9997 | 0,9404 | -0,9464 | 1 | -0,9855 | 0,9973 |
| E_3/R | 0,9115 | -0,9942 | 0,9815 | -0,9807 | 0,9806 | -0,9855 | 1 | -0,9708 |
| E_4/R | -0,9808 | 0,9502 | -0,9985 | 0,9162 | -0,9252 | 0,9973 | -0,9708 | 1 |

Apesar das baixas incertezas encontradas para cada parâmetro, eles são altamente correlacionados. Dessa forma, não podemos tirar conclusões a respeito da cinética estudada pela avaliação individual de cada parâmetro, visto que eles não são independentes.

Os resultados obtidos pelo modelo, juntamente com os resultados experimentais da hidrólise, estão apresentados nas FIGURAS 5.4, 5.5 e 5.6.

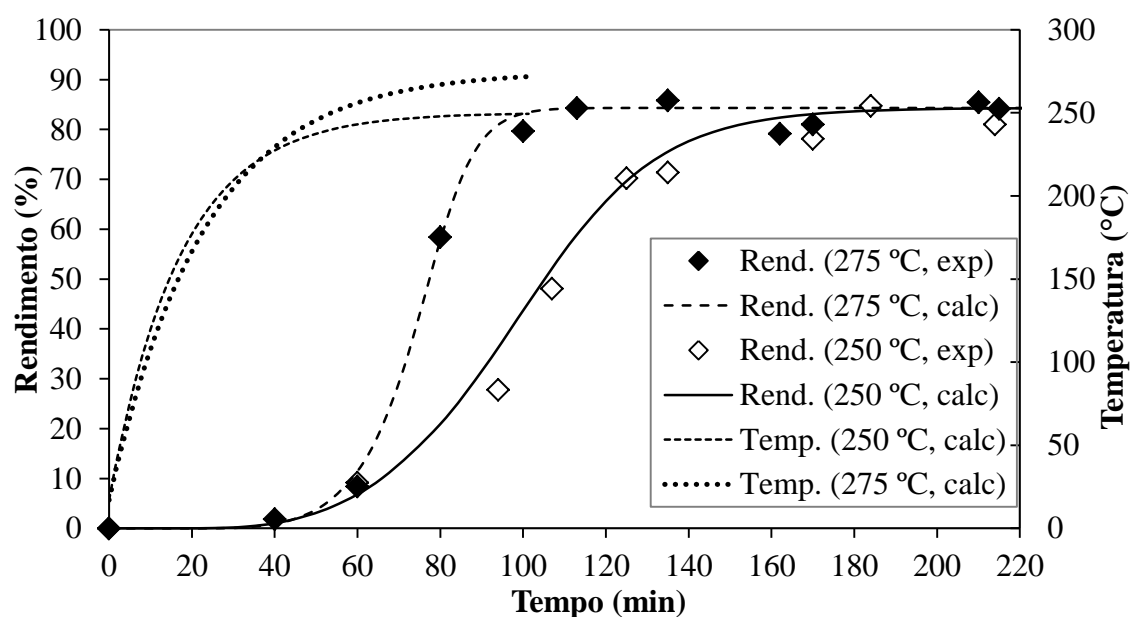


FIGURA 5.4 - RENDIMENTO EXPERIMENTAL E CALCULADO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO REFINADO.

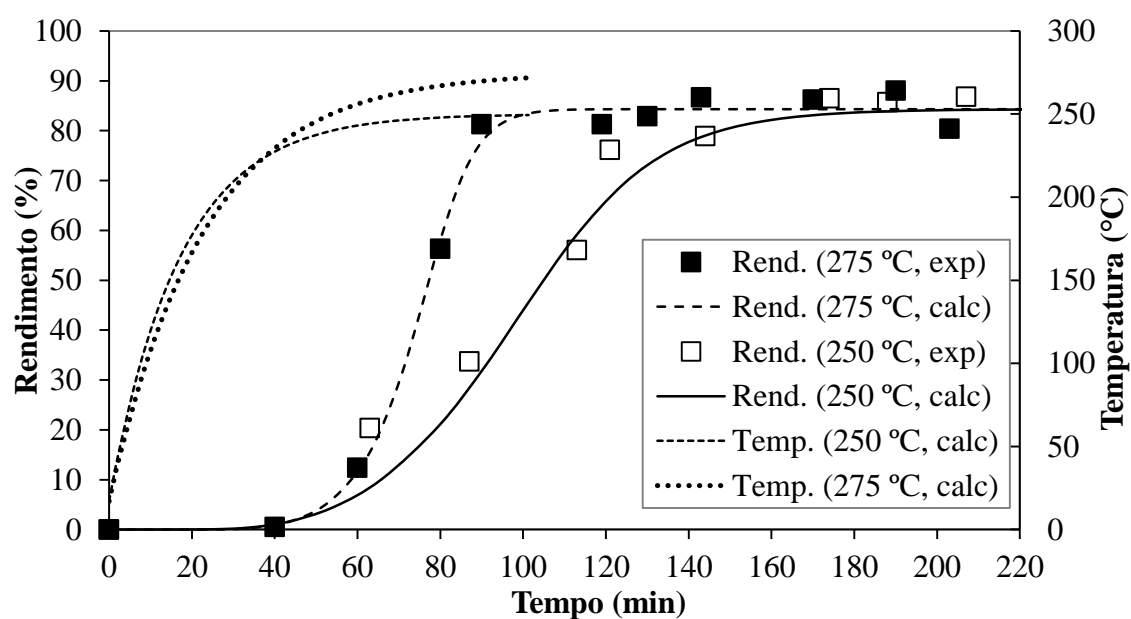


FIGURA 5.5 – RENDIMENTO EXPERIMENTAL E CALCULADO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO USADO EM UMA FRITURA.

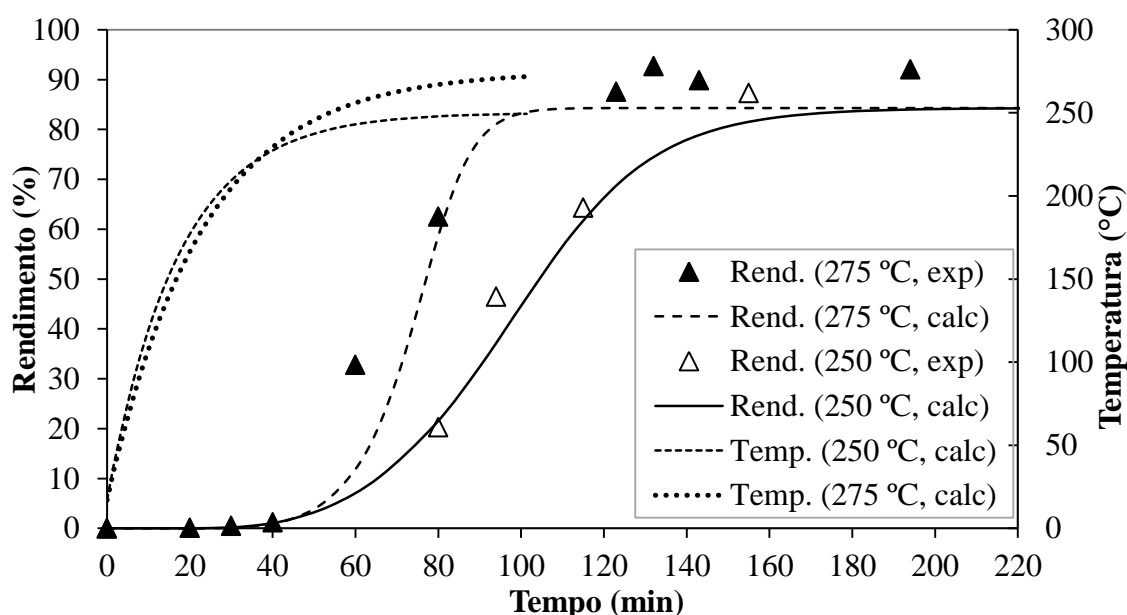


FIGURA 5.6 – RENDIMENTO EXPERIMENTAL E CALCULADO PARA HIDRÓLISE DO ÓLEO USADO EM VÁRIAS FRITURAS.

Os Erros Médios Absolutos entre os rendimentos calculados pelo modelo cinético e os dados experimentais, para cada tipo de óleo, estão apresentados na TABELA 5.5.

TABELA 5.5 – ERRO MÉDIO ABSOLUTO ENTRE RENDIMENTOS CALCULADOS E EXPERIMENTAIS

| Tipo de óleo | EMA (%) |
|--------------|---------|
| OR | 2,45 |
| OU1F | 3,04 |
| OUVF | 5,36 |

Os baixos erros obtidos para os óleos refinado e usado em uma fritura comprovam o bom ajuste do modelo aos dados experimentais, e, ao compararmos esses erros entre si, verificamos que não houve diferença na qualidade do ajuste entre esses óleos. Visto que os dados experimentais obtidos para o óleo usado em várias frituras não foi utilizado no ajuste dos parâmetros o erro de 5,36% entre os dados calculados e experimentais indicam uma boa capacidade preditiva do modelo para a hidrólise de óleos usados em frituras domésticas.

Uma vez que o modelo matemático prevê a formação de intermediários como DAG e MAG, e estes não foram medidos para o ajuste dos parâmetros, fez-se a comparação entre a concentração de TAG, DAG, MAG e AGL obtidas pelo

modelo e obtidas experimentalmente em um ponto. Estes resultados estão apresentados nas FIGURAS 5.7 e 5.8.

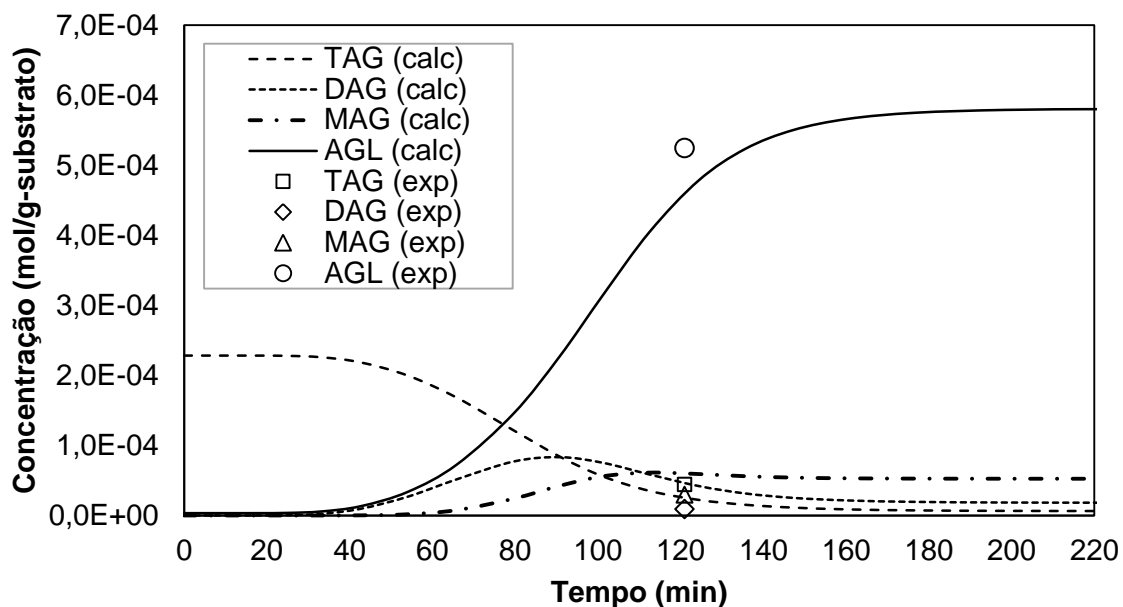


FIGURA 5.7 – CONCENTRAÇÕES CALCULADAS E EXPERIMENTAIS DOS ACILGLICERÓIS E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PARA A HIDRÓLISE DO ÓLEO USADO EM UMA FRITURA COM SET POINT DE TEMPERATURA DE 250 °C.

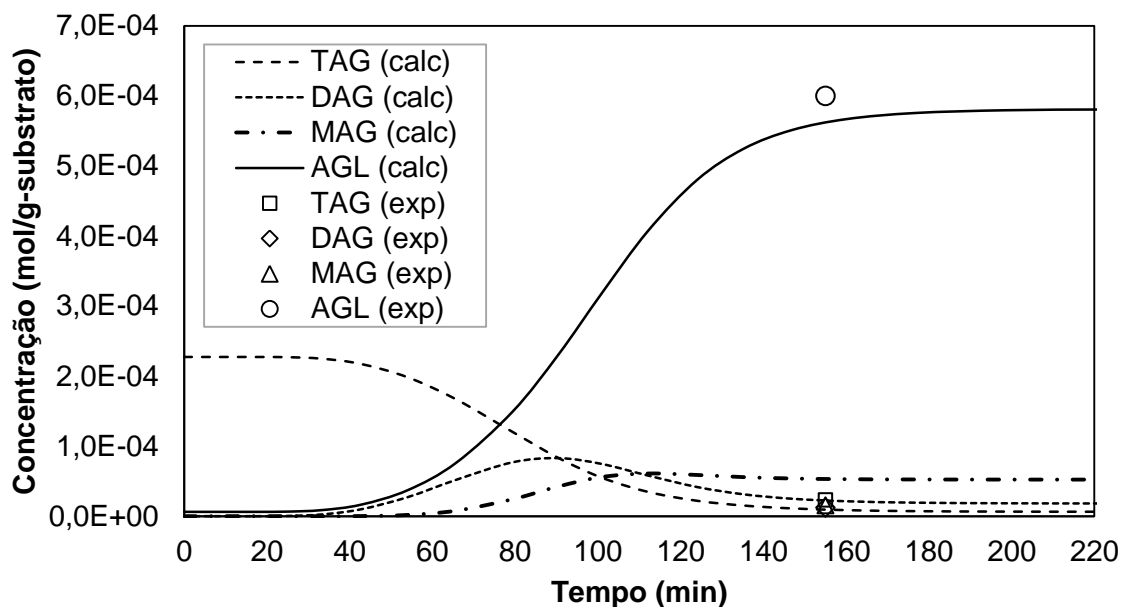


FIGURA 5.8 – CONCENTRAÇÕES CALCULADAS E EXPERIMENTAIS DOS ACILGLICERÓIS E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PARA A HIDRÓLISE DO ÓLEO USADO EM VÁRIAS FRITURAS COM SET POINT DE TEMPERATURA DE 250 °C.

O rápido aumento de AGL após 60 minutos e uma diminuição exponencial de TAG são aparentes em ambas as temperaturas. Além disso, a concentração de TAG torna-se insignificante quando o sistema atinge o equilíbrio em cerca de 160 minutos.

A partir das FIGURAS 5.7 e 5.8 é possível constatar que no início da reação os substratos de TAG têm uma concentração mais elevada, assim, a velocidade de reação inicial mostra o máximo. A produção de DAG atinge o ápice mais cedo do que AGL e a concentração final de AGL é muito mais elevada do que a de DAG. No início da reação, DAG e AGL não estão presentes na mistura, a reação é descrita somente pela Equação (2.4) a qual está ocorrendo. Mais tarde, a concentração de MAG, DAG e AGL aumenta, mas ainda são menores do que a de TAG. Quando a quantidade de TAG se tornar menor, as reações descritas pelas Equações (2.4), (2.5), (2.7) e (2.8) se tornam mais lentas. Assim, a quantidade de DAG diminui e a quantidade de AGL aumenta. Por último, quando a concentração de TAG torna-se imperceptível, somente ocorrem às reações descritas pelas Equações (2.6) e (2.9) e o equilíbrio dinâmico é estabelecido.

Ainda pode ser verificado nas FIGURAS 5.7 e 5.8 que os desvios entre as concentrações de acilgliceróis e o modelo matemático são pequenos e da mesma ordem de grandeza do desvio obtido para o AGL. Isso indica que, apesar do modelo não ser recomendável para o cálculo de concentrações de acilgliceróis, estes valores são próximos aos experimentais para regiões próximas ao equilíbrio da reação, que é a região de interesse quando o objetivo do modelo é prever condições para maiores rendimento em AGL.

Para avaliar o efeito da acidez inicial do óleo na velocidade de reação de hidrólise, simulações foram realizadas para diferentes concentrações iniciais de AGL no óleo considerando-se uma temperatura constante de 250 °C (FIGURA 5.9).

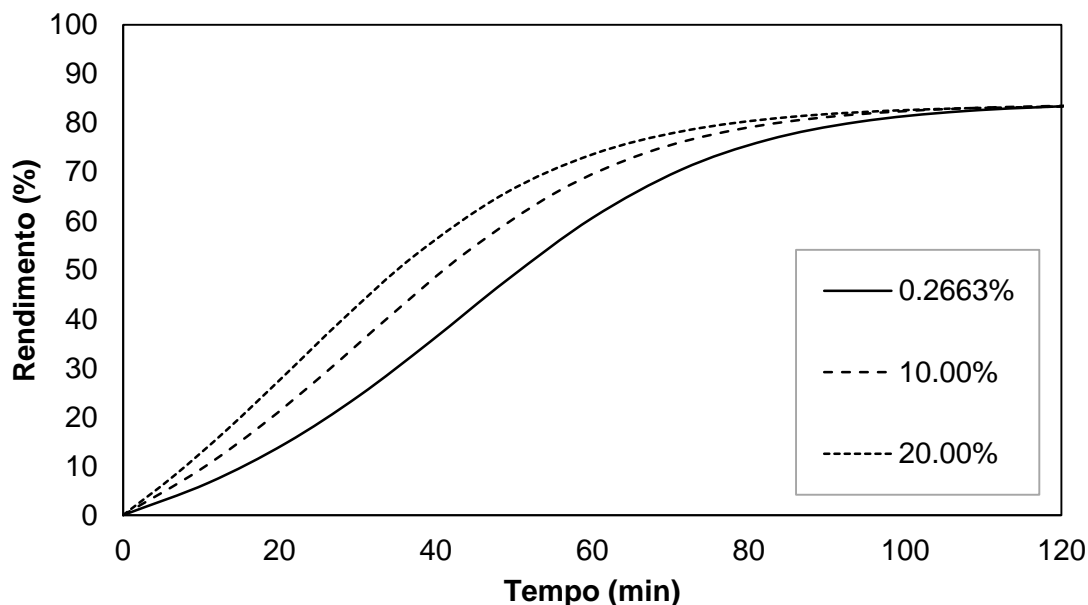


FIGURA 5.9 – EFEITO DA ACIDEZ INICIAL DO ÓLEO NO RENDIMENTO EM AGL PARA UMA TEMPERATURA CONSTANTE DE 250 °C.

As simulações apresentadas na FIGURA 5.9 indicam que o comportamento senoidal da curva de rendimento deve ocorrer mesmo para reações realizadas em temperatura constante. Isso foi atribuído ao efeito autocatalítico do AGL presente na reação. Conforme a reação avança e a concentração de AGL aumenta, as velocidades de reação das etapas autocatalíticas aumentam. Isso ocorre até próximo ao equilíbrio da reação, onde as velocidades de formação tendem naturalmente a zero. Estes resultados estão coerentes com os obtidos por Milliren et al. (2013), FIGURA 2.2. Outra explicação plausível para o aumento da velocidade de reação com o aumento do grau de avanço da hidrólise livre de solventes é que o aumento da concentração de moléculas surfactantes (DAG e MAG) no meio melhoram a miscibilidade do óleo na água, ou aumentam a área de contato entre esses substratos devido à presença de micelas menores (VOLL et al., 2012; WANG et al., 2013). Apesar do modelo semiempírico utilizado neste trabalho não levar em consideração a diferença de miscibilidade no meio ao longo da reação, este efeito pode ser contemplado de maneira indireta, visto que a geração de moléculas de DAG e MAG está associada à geração de ácidos graxos livres no sistema reacional.

A FIGURA 5.10 apresenta simulações da hidrólise em diferentes temperaturas assumidas constantes ao longo da reação.

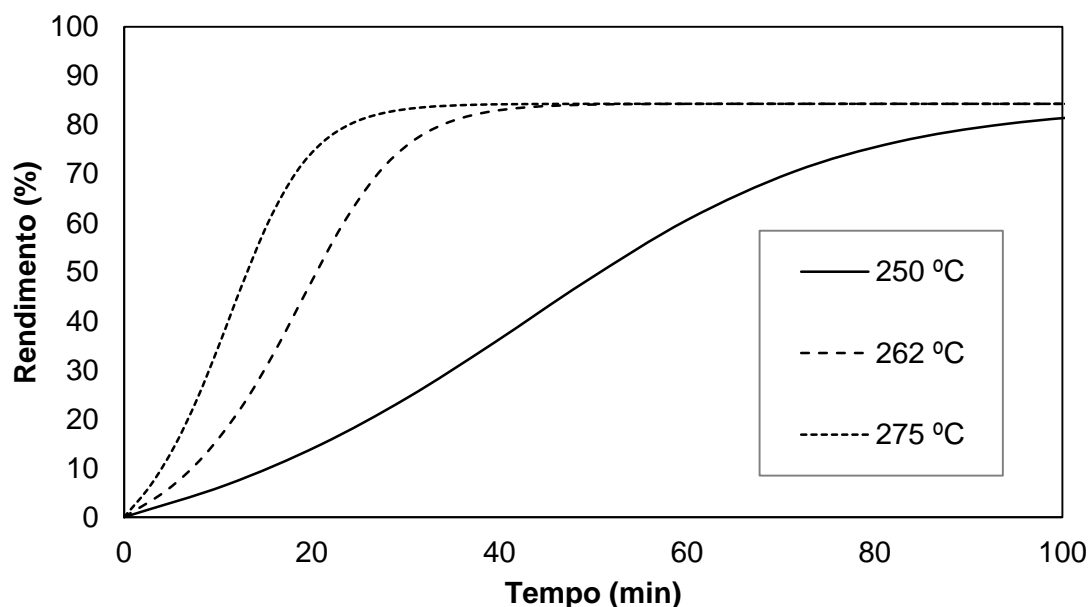


FIGURA 5.10 – EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO NO RENDIMENTO EM AGL PARA UM ÓLEO COM ACIDEZ INICIAL DE 0,2663%.

Além do aumento nas constantes cinéticas de reação, o aumento da temperatura pode ter um efeito positivo na reação associado à melhora de miscibilidade dos substratos na reação de hidrólise (KING; HOLLIDAY; LIST, 1999). Este efeito pode ser contemplado indiretamente pelo modelo por causa dos valores de energia de ativação, que por este motivo, devem ser considerados valores aparentes, e não apresentam significado físico. Como consequência, as constantes de velocidade k_1 , k_2 , k_3 e k_4 do modelo devem ser consideradas constantes aparentes de velocidade.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados dados experimentais para a hidrólise em água subcrítica de óleo de soja refinado, óleo de soja utilizado em uma fritura e óleo de soja utilizado em várias frituras às temperaturas de reação de 250 °C e 275 °C. Os experimentos indicaram um pequeno aumento na velocidade de reação para óleos que foram submetidos a mais ciclos de fritura quando comparados aos outros óleos, indicando que esses substratos são uma matéria-prima com um bom potencial para produção de ácidos graxos livres para produção de biodiesel, tais substratos podem ser uma alternativa ao óleo de soja refinado.

Parâmetros foram estimados para um modelo cinético semiempírico, o qual se ajustou bem tanto aos dados experimentais de hidrólise de óleo de soja refinado quanto óleo de soja usado em uma fritura. Além disso, o modelo matemático utilizado se mostrou viável na predição de rendimentos de ácidos graxos livres associados ao uso do óleo de fritura doméstica como substrato da reação de hidrólise.

6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos na realização deste trabalho, assim como o conhecimento adquirido no desenvolvimento do estudo, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser desenvolvidas.

- ✓ Remover o glicerol do produto final e analisar a acidez apenas do ácido graxo livre para posteriores reações de esterificação para a produção de biodiesel;
- ✓ Analisar o biodiesel produzido para verificar se atende às especificações exigidas;
- ✓ Fazer um estudo de rendimento de ácido graxo livre com outras condições de reação, como por exemplo, alteração da razão mássica óleo/água e rotação de agitação;
- ✓ Fazer uma análise econômica para avaliar se a hidrólise em água subcrítica do óleo de soja utilizado em fritura é viável para produção de ácidos graxos livres;

7. REFERÊNCIAS

A soja: história, tendências e virtudes. **Funcionais & Nutracêuticos**, p. 28–40, 2007.

ALENEZI, R. et al. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 867–873, 2009.

ALENEZI, R. et al. Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 1055–1059, 2010.

Análise mensal do mercado de biodiesel: edição nº23. Disponível em: <www.abiove.org.br>.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 10 set. 2014.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society.** 5. ed. Champaign - Illinois: [s.n.].

ARANDA, D. A. G. et al. The use of acids , niobium oxide , and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, p. 709–7016, 2009.

ARAÚJO, C. D. M. et al. Biodiesel production from used cooking oil : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445–452, 2013.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática.** 5. ed. Viçosa: [s.n.].

ATKINS, P. W. **Moléculas.** São Paulo - SP: [s.n.].

BARD, Y. **Nonlinear parameter estimation.** 1. ed. New York: Academic Press, 1974.

CHANGI, S.; PINNARAT, T.; SAVAGE, P. E. Mechanistic modeling of hydrolysis and esterification for biofuel processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 22, p. 12471–12478, 2011.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira - grãos. v. 2, n. 7, p. 1–105, 2015.

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531–537, 2000.

DIASAKOU, M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. **Fuel**, v. 77, n. 12, p. 1297–1302, 1998.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação , uma avaliação econômica**. [s.l.] Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2008.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 15, p. 5491–5499, 2005.

FERRARI, R.; OLIVEIRA, V.; SCABIO, A. Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19–23, 2005.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, n. 11, p. 1646–1653, 2008.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo - SP: Fundação tropical de pesquisas e tecnologia, 1982.

HOLLIDAY, R. L.; KING, J. W.; LIST, G. R. Hydrolysis of vegetable oils in sub- and supercritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 932–935, 1997.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, 2014.

JACKSON, M. A.; KING, J. W. Lipase-Catalyzed Glycerolysis of Soybean Oil in Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, p. 103–106, 1997.

KAEWTHONG, W. et al. Continuous production of monoacylglycerols by glycerolysis of palm olein with immobilized lipase. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1525–1530, 2005.

KAMALELDIN, A et al. Characterisation of aldehydic acids in used and unused frying oils. **Journal of Chromatography A**, v. 776, n. 2, p. 245–254, 1997.

KING, J. W.; HOLLIDAY, R. L.; LIST, G. R. Hydrolysis of soybean oil in a subcritical water flow reactor. **Green Chemistry**, p. 261–264, 1999.

KOCSISOVÁ, T.; JUHASZ, J.; CVENGROŠ, J. Hydrolysis of fatty acid esters in subcritical water. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 8, p. 652–658, 2006.

KRAMMER, P.; VOGEL, H. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 16, n. 3, p. 189–206, 2000.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 113-116, p. 781–791, 2004.

LASCARAY, L. Industrial fat splitting. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 362–366, 1952.

LO, S.-K. et al. Diacylglycerol oil — properties , processes and products : a review. **Food Bioprocess Technol**, v. 1, p. 223–233, 2008.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review1Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.

MAN, Y. B. C.; JASWIR, I. Effect of rosemary and sage extracts on frying performance of refined , bleached and deodorized (RBD) palm olein during deep-fat frying. **Food Chemistry**, v. 69, p. 301–307, 2000.

MILLIREN, A. L. et al. Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water. **Fuel**, v. 108, p. 277–281, 2013.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, n. 17-18, p. 2479–2483, 2006.

MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 65, n. 7, p. 1185–1187, 1988.

MOGHARBEL, A. D. I. **Alterações no óleo de soja e na gordura vegetal hidrogenada em processo de fritura.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2002.

MOLINARI, D. **Uso de ultrassom na hidrólise enzimática do óleo de crambe utilizando a lipase Lecitase Ultra.** [s.l.] Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, 2015.

MOQUIN, P. H. L.; TEMELLI, F. Kinetic modeling of hydrolysis of canola oil in supercritical media. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 45, n. 1, p. 94–101, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais – processamento e análise.** 2. ed. Florianópolis - SC: [s.n.].

MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo - SP: Varela, 1998.

MUCIÑO, G. G. et al. Biodiesel production from used cooking oil and sea sand as heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 138, p. 143–148, 2014.

NG., S. Quantitative analysis of partial acylglycerols and free fatty acids in palm oil by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, p. 749–755, 2000.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications.** Second ed. [s.l.] New York: CRC/LLC, 2004.

PAWONGRAT, R.; XU, X.; H-KITTIKUN, A. Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK. **Food Chemistry**, v. 104, p. 251–258, 2007.

PINTO, J. A. S.; LANÇAS, F. M. Hidrólise do óleo de Azadirachta Indica em água subcrítica e determinação da composição dos triacilglicerídeos e ácidos graxos por cromatografia gasosa de alta resolução a alta temperatura e cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 394–397, 2010.

PINTO, J. S. S.; LANÇAS, F. M. Hydrolysis of Corn Oil Using Subcritical Water. v. 17, n. 1, p. 85–89, 2006.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393–5398, 2007.

SABUDAK, T.; YILDIZ, M. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. **Waste Management**, v. 30, n. 5, p. 799–803, 2010.

SANTACESARIA, E. et al. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 2–13, 2012.

SEAB. **Soja - análise de conjuntura agropecuária**. [s.l.: s.n.].

SILVA, L. D.; NASCIMENTO, I. G.; PAGANO, R. L. Modelagem cinética da reação de hidrólise de óleo de soja. **Congresso Brasileiro de Catálise**, p. 1–6, 2011.

SITTHITHANABOON, W. et al. Single-step conversion of wet *Nannochloropsis gaditana* to biodiesel under subcritical methanol conditions. **Fuel**, v. 147, p. 253–259, 2015.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**, v. 81, p. 1–6, 2003.

TORALLES, L. P. et al. Hydrolysis of Waste Frying Oils in Subcritical Water for Biodiesel Production by Esterification Using a Heterogeneous Catalyst. v. 43, p. 565–570, 2015.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. São Paulo - SP: [s.n.].

VOLL, F. A. P. et al. Kinetic modeling of solvent-free lipase-catalyzed partial hydrolysis of palm oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 168, n. 5, p. 1121–1142, 2012.

WANG, W. C. et al. Product sampling during transient continuous countercurrent hydrolysis of canola oil and development of a kinetic model. **Computers and Chemical Engineering**, v. 58, p. 144–155, 2013.

WATANABE, H. et al. Fat-soluble vitamin status is not affected by diacylglycerol. **Annals of Nutrition e Metabolism**, v. 45, p. 259–264, 2001.

YANAI, H. et al. Diacylglycerol oil for the metabolic syndrome. **Nutrition Journal**, p. 1–6, 2007.

ZILIO, L. B. **A disponibilidade de óleo de soja com a crescente demanda de biodiesel**. Disponível em: <www.abiove.org.br>.

ANEXO

Incerteza e correlação dos parâmetros

Para o calculo da função objetivo uma expressão que representa uma função de verossimilhança foi utilizada:

$$F_{OBJ} = \left[\underline{y}^E - \underline{y}^M \right]_{1 \times NE}^T \cdot \left[\underline{\underline{V_{y^E}}} \right]_{NE \times NE}^{-1} \cdot \underline{y}^E - \underline{y}^M_{NE \times 1} \quad (A1)$$

A matriz $\left[\underline{\underline{V_{y^E}}} \right]_{NE \times NE}$ é, em geral, formada pelas variâncias e covariâncias

experimentais, apresentada por:

$$\left[\underline{\underline{V_{y^E}}} \right]_{NE \times NE} = \begin{bmatrix} \delta_{y_1^E}^2 & \delta_{y_1^E - y_2^E}^2 & \cdots & \delta_{y_1^E - y_{NE}^E}^2 \\ \delta_{y_1^E - y_2^E}^2 & \delta_{y_2^E}^2 & \cdots & \delta_{y_2^E - y_{NE}^E}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_{y_1^E - y_{NE}^E}^2 & \delta_{y_2^E - y_{NE}^E}^2 & \cdots & \delta_{y_{NE}^E}^2 \end{bmatrix} \quad (A2)$$

Onde,

E: experimental, M: modelo, NE: número de experimentos e $\delta_{y_1^E}^2$ é a variância individual de cada experimento.

A variância experimental pode ser estimada a partir de todo o conjunto de dados e do conjunto de parâmetros que minimiza a função objetivo conforme a equação:

$$\delta_{y^E}^2 = \sum_{i=1}^{NE} \frac{y_i^E - y_i^M \cdot \underline{\theta}; x_i}{NE - NP}^2 \quad (A3)$$

Assim, a matriz $\left[\underline{\underline{V_{y^E}}} \right]_{NE \times NE}$ é dada por:

$$\left[\underline{\underline{V_{y^E}}} \right]_{NE \times NE} = \delta_{y^E}^2 \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad (A4)$$

Após calcular a matriz de variância experimental é necessário calcular a variância paramétrica a partir da matriz de covariâncias paramétricas, $\left[\underline{\underline{V_{\theta}}} \right]_{NP \times NP}$, que pode ser obtida pela expressão a seguir:

$$\begin{bmatrix} \underline{V}_\theta \end{bmatrix}_{NP \times NP} = \begin{bmatrix} \underline{H}_\theta^{-1} \end{bmatrix}_{NP \times NP} \cdot \left(\begin{bmatrix} \underline{G}_y \end{bmatrix}_{NP \times NE} \cdot \begin{bmatrix} \underline{V}_{y^E} \end{bmatrix}_{NE \times NE} \cdot \begin{bmatrix} \underline{G}_y^T \end{bmatrix}_{NE \times NP} \right) \cdot \begin{bmatrix} \underline{H}_\theta^{-1} \end{bmatrix}_{NP \times NP} \quad (A5)$$

Assim,

$$\begin{bmatrix} \underline{V}_\theta \end{bmatrix}_{NP \times NP} = \begin{bmatrix} \delta_{\theta_1}^2 & \delta_{\theta_1-\theta_2}^2 & \cdots & \delta_{\theta_1-\theta_{NP}}^2 \\ \delta_{\theta_1-\theta_2}^2 & \delta_{\theta_2}^2 & \cdots & \delta_{\theta_2-\theta_{NP}}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_{\theta_1-\theta_{NP}}^2 & \delta_{\theta_2-\theta_{NP}}^2 & \cdots & \delta_{\theta_{NP}}^2 \end{bmatrix} \quad (A6)$$

Onde:

NP: número de parâmetros e $\delta_{\theta_i}^2$ é a variância individual de cada parâmetro.

Uma vez obtidos os valores de δ_θ^2 , o desvio padrão nos parâmetros pode então ser estimado por:

$$\sigma_\theta = t_v \sqrt{\delta_\theta^2} \quad (A7)$$

Onde t_v é a inversa da distribuição cumulativa *t-student* (função `tinvc(P,V)` matlab) (Inverse of Student's T cumulative distribution function. $X = \text{tinvc}(P,V)$ returns the inverse of Student's T cdf with V degrees of freedom, at the values in P).

Com a matriz da variância paramétrica é possível obter a matriz de correlação paramétrica, com valores contidos no intervalo $[-1;+1]$, dada pela equação:

$$\begin{bmatrix} \underline{V}_{r_\theta} \end{bmatrix}_{NP \times NP} = \begin{bmatrix} 1 & r_{\theta_1-\theta_2} & \cdots & r_{\theta_1-\theta_{NP}} \\ r_{\theta_1-\theta_2} & 1 & \cdots & r_{\theta_2-\theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{\theta_1-\theta_{NP}} & r_{\theta_2-\theta_{NP}} & \cdots & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\delta_{\theta_1-\theta_2}^2}{\sqrt{\delta_{\theta_1}^2} \cdot \sqrt{\delta_{\theta_2}^2}} & \cdots & \frac{\delta_{\theta_1-\theta_{NP}}^2}{\sqrt{\delta_{\theta_1}^2} \cdot \sqrt{\delta_{\theta_{NP}}^2}} \\ \frac{\delta_{\theta_1-\theta_2}^2}{\sqrt{\delta_{\theta_1}^2} \cdot \sqrt{\delta_{\theta_2}^2}} & 1 & \cdots & \frac{\delta_{\theta_1-\theta_{NP}}^2}{\sqrt{\delta_{\theta_2}^2} \cdot \sqrt{\delta_{\theta_{NP}}^2}} \\ \frac{\delta_{\theta_1-\theta_{NP}}^2}{\sqrt{\delta_{\theta_1}^2} \cdot \sqrt{\delta_{\theta_{NP}}^2}} & \frac{\delta_{\theta_2-\theta_{NP}}^2}{\sqrt{\delta_{\theta_2}^2} \cdot \sqrt{\delta_{\theta_{NP}}^2}} & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad (A8)$$

As matrizes $\begin{bmatrix} \underline{H}_\theta \end{bmatrix}_{NP \times NP}$ e $\begin{bmatrix} \underline{G}_y \end{bmatrix}_{NP \times NE}$ podem ser definidas por:

$$\left[\underline{\underline{H}}_{\theta} \right]_{NP \times NP} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1^2} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_{NP}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial \theta_{NP}} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP}^2} \end{bmatrix} \quad (A9)$$

$$\left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{NP \times NE} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_1^E} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_2^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_{NE}^E} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_1^E} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_2^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_{NE}^E} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_1^E} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_2^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_{NE}^E} \end{bmatrix} \quad (A10)$$

Para calcular a matriz $\left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{NP \times NE}$ pode-se utilizar a matriz de sensibilidade

$\left[\underline{\underline{B}} \right]_{NE \times NP}$ definida como:

$$\left[\underline{\underline{B}} \right]_{NE \times NP} = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_1^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_1^M}{\partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial y_2^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_2^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_2^M}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NE}^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_{NE}^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_{NE}^M}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (A11)$$

A relação da matriz de sensibilidade com a matriz $\left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{NP \times NE}$ pode ser

expressa por:

$$\left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{NP \times NE} = 2 \cdot \left[\underline{\underline{B}}^T \right]_{NP \times NE} \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{NE \times NE} \quad (A12)$$

Ou por:

$$\left[\underline{\underline{B}}^T \right]_{NP \times NE} = \left(\frac{1}{2} \right) \cdot \left[\underline{\underline{G}}_y \right]_{NP \times NE} \cdot \left[\left(\underline{\underline{V}}_{y^E} \right)^{-1} \right]_{NE \times NE} \quad (A13)$$